



Universidade Federal de Santa Catarina
Centro de Ciências Físicas e Matemáticas
Departamento de Química

**COMPLEXOS POLÍMERO-SURFACTANTE MISTOS FORMADOS
POR MISTURA DE DODECANOATO DE SÓDIO E DECANOATO
DE SÓDIO COM CELULOSE HIDROFOBICAMENTE
MODIFICADA**

HENRIQUE F. X. DOS SANTOS

ORIENTADOR
PROF. DR. DINO ZANETTE

Florianópolis, novembro de 2005

HENRIQUE F. X. DOS SANTOS

**COMPLEXOS POLÍMERO-SURFACTANTE MISTOS FORMADOS
POR MISTURA DE DODECANOATO DE SÓDIO E DECANOATO DE
SÓDIO COM CELULOSE HIDROFOBICAMENTE MODIFICADA**

Trabalho de Conclusão de Curso de
Química Bacharelado, executado durante o
semestre de 2005.2 Disciplina QMC 5510
– Estágio Supervisionado, como requisito
parcial para obtenção do grau de Bacharel
em Química.

Coordenadora de Estágio: Prof^a. Dr. Iolanda
da Cruz Vieira.

Orientador de Estágio: Prof^o. Dr. Dino
Zanette.

Florianópolis/SC

Semestre 2005.2

AGRADECIMENTOS

Ao orientador professor Dr. Dino Zanette, pelos conhecimentos transmitidos e pela amizade adquirida ao longo do tempo.

A minha família, pelo grande suporte emocional.

A todos os professores que de alguma forma contribuíram para o meu aprendizado.

Aos amigos e colegas pelo companheirismo ao longo desta caminhada.

A Deus.

ÍNDICE GERAL

| | |
|-------------------------|------|
| Índice de Figuras | V |
| Índice de Tabelas | VIII |
| Abreviaturas | IX |
| Resumo | X |

CAPÍTULO I

| | |
|--|----|
| INTRODUÇÃO | 1 |
| 1.1. Surfactantes | 1 |
| 1.2. Medidas da cmc e Formação de Micelas | 3 |
| 1.3. Estrutura da micela | 5 |
| 1.4. Misturas de Surfactantes..... | 7 |
| 1.5. Polímeros | 10 |
| 1.6. Celulose | 10 |
| 1.7. Polímero Etil(hidroxietil)celulose (EHEC) | 11 |
| 1.8. Interação Polímero-surfactante | 13 |
| 1.9. Definição das Técnicas | 17 |
| 1.9.1. Condutividade Elétrica e Concentração Micelar Crítica (cmc) | 17 |
| 1.9.2. Condutividade Elétrica de Complexos Polímero-Surfactante | 18 |
| 1.9.3. Turbidimetria..... | 19 |

CAPÍTULO II

| | |
|--|----|
| Relevância e Objetivos..... | 21 |
| Parte Experimental..... | 22 |
| 2.1. Materiais e Reagentes | 22 |
| 2.2. Equipamentos e Métodos Utilizados | 22 |
| 2.2.1. Medidas de pH | 22 |
| 2.2.2. Método Condutimétrico | 22 |
| 2.2.3. Turbidimetria | 23 |

CAPÍTULO III

| | |
|-----------------------------------|----|
| Resultados e Discussão | 24 |
| 3.1. Condutividade Elétrica | 24 |
| 3.2. Turbidimetria | 32 |

CAPÍTULO IV

| | |
|----------------------------------|----|
| Conclusões..... | 34 |
| Referências Bibliográficas | 35 |

ÍNDICE DE FIGURAS

| | |
|---|----|
| Figura 01. Algumas técnicas utilizadas para determinação da cmc dos surfactantes. | 3 |
| Figura 02. Esquematização dos fenômenos de adsorção líquido-gás, líquido-sólido, formação de micelas e solubilização que ocorrem em soluções de surfactantes. | 4 |
| Figura 03. Representações de vários modelos de estrutura micelar. | 6 |
| Figura 04. Representação esquemática de uma solução contendo dois tipos de surfactantes. As cores diferentes representam grupos polares diferentes. | 8 |
| Figura 05. Exemplo de uma mistura ideal. Variação da cmc em diferentes frações da mistura hipotética dos surfactantes A e B. | 9 |
| Figura 06. Estrutura da celulose in natura e visualização das ligações de hidrogênio que mantêm as cadeias adjacentes juntas. | 11 |
| Figura 07. Etapas do processo de modificação química da celulose utilizada pela Akzo Nobel Surface Chemistry AB, Suécia. | 12 |
| Figura 08. Possível estrutura da etil(hidroxietil)celulose, EHEC. Bermocoll é marca registrada da Akzo Nobel Surface Chemistry AB, Suécia, para o polímero. | 12 |
| Figura 09. Algumas técnicas utilizadas no estudo das interações polímero-surfactante para o sistema EHEC-SDoD. | 14 |

| | |
|--|----|
| Figura 10. Viscosidade reduzida e Transmitância vs [SDS] na presença de 0,2% (m/v) EHEC em ambos os perfis. | 15 |
| Figura 11. Ilustração esquemática dos efeitos da concentração do polímero e da adição de surfactantes iônicos na associação de rede. | 16 |
| Figura 12. Perfil de condutividade elétrica versus [surfactante] indicando a cmc e a estrutura dos agregados. | 18 |
| Figura 13. Gráfico de condutividade elétrica vs [surfactante] em presença de polímero. | 19 |
| Figura 14. Gráfico de transmitância em % vs [SDoD] com 0,1 % (m/v) EHEC (Bermocoll E 230 FQ), a 25 °C, $\lambda = 450$ nm. | 20 |
| Figura 15. Perfis de condutividade elétrica versus concentração em diferentes frações molares da mistura (indicadas no gráfico) SDeC/SDoD, na ausência de EHEC. | 25 |
| Figura 16. Variação da cmc da mistura SDeC/SDoD com a fração molar de SDeC, em tampão borato 20 mM, pH 9,20, T= 25,0 °C. Os valores de cmc experimental (•) estão de acordo com a ideal (—). O gráfico da cmc ideal em função da cmc exp., inserido, apresenta uma correlação linear de 0,9997..... | 26 |
| Figura 17. Perfis de condutividade elétrica versus concentração em diferentes frações molares (indicadas no gráfico) da mistura SDeC/SDoD, em 0,1 % (m/v) EHEC..... | 27 |
| Figura 18. Perfis de condutividade elétrica versus concentração em diferentes frações molares (indicadas no gráfico) da mistura SDeC/SDoD, em 0,2 % (m/v) EHEC. | 28 |

- Figura 19.** Variação da *cac* ideal (—) e experimental com a fração molar na mistura SDeC/SDoD, em (○) 0,1 % (m/v) e (□) 0,2 % EHEC, tampão borato 20 mM, pH 9,20, T= 25,0 °C..... 30
- Figura 20.** Valores de *psp* para (○) 0,1 % (m/v) e (□) 0,2 % EHEC em diferentes frações da mistura SDeC/SDoD. 31
- Figura 21.** Transmitância em função da concentração em diferentes frações molares de SDeC/SDoD em 0,1 % (m/v) EHEC. 33

ÍNDICE DE TABELAS

| | |
|--|----|
| Tabela 01. Classificação e alguns exemplos de surfactantes. | 2 |
| Tabela 02. Comparação das características dos diferentes agregados Micelares. | 7 |
| Tabela 03. Resultados obtidos através da condutividade elétrica específica em diferentes concentrações de EHEC e frações da mistura SDeC/SDoD. | 32 |

ABREVIATURAS

SDeC Decanoato de sódio

SDoD Dodecanoato de sódio

EHEC Etil(hidroxietil)celulose

cmc Concentração Micelar Crítica

cac Concentração de Agregação Crítica

psp Ponto de saturação do Polímero

S_1, S_2, S_3 coeficientes angulares

α Grau de ionização

[] Concentração em mol.L⁻¹

m 10⁻³

K Condutividade específica

λ Condutância equivalente

λ_{Na} Condutância equivalente do íon sódio

λ_{DeC} Condutância equivalente do íon decanoato

λ_{DoD} Condutância equivalente do íon dodecanoato

RESUMO

As propriedades das misturas de surfactantes decanoato de sódio (SDeC) e dodecanoato de sódio (SDoD) na ausência e presença do polímero etil(hidroxietil)celulose, em solução tamponada de 20 mM borato, pH 9,20, 25,0 °C, foram estudadas através de medidas de condutividade elétrica e transmitância.

As medidas dos parâmetros de associação, concentração micelar crítica (*cmc*), concentração de agregação crítica (*cac*), ponto de saturação do polímero (*psp*) e outras características como a inclinação nos perfis de condutividade, o efeito da concentração do polímero nos parâmetros *cac* e *psp* e a importância da associação polímero surfactante foram aqui investigadas.

Os resultados são mostrados através de gráficos e tabelas, juntamente com a interpretação teórica dos mesmos.

Os parâmetros *cac* e *cmc* de misturas dos surfactantes SDec e SDDoD na presença e ausência de EHEC, respectivamente, graficados em função das frações molares dos surfactantes mostram um comportamento ideal conforme simulação teórica baseada num *modelo de pseudofase*.

A análise turbidimétrica por espectrofotometria, medida em 450 nm, da mistura dos surfactantes em presença de EHEC indicam formação de complexos que espalham luz, cujo espalhamento é atribuído à formação de um sistema de rede entrelaçada das cadeias poliméricas induzida pelos agregados micelares mistos. Gráficos de transmitância versus concentração dos surfactantes mostram a formação de bandas cuja largura depende da fração dos surfactantes na mistura.

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO

1.1. Surfactantes

Os surfactantes compõem uma importante classe de compostos orgânicos amplamente estudada devido à grande aplicabilidade industrial e científica. Eles desempenham funções relevantes em muitos processos industriais, desde os mais simples, como em detergência até mais sofisticados como em microeletrônica. Na área científica são muito utilizados como catalisadores de reações químicas. Tais desenvolvimentos são atribuídas à versatilidade na promoção de modificações físico-químicas quando em solução.

O termo surfactante é baseado na contração da frase em inglês que descreve “*surface-active agents*”, sendo também conhecidos como tensoativos, referindo-se a uma classe de compostos químicos tecnicamente conhecida como **anfifílicos**, proveniente de duas palavras gregas que significa não ter certeza do que gostam, sendo denominadas por alguns autores de **anfipáticas** (que significa não saber o que odeiam).¹

Os surfactantes são compostos de natureza hidrofílica-lipofílica. Conhecidos popularmente como sabão ou detergente, eles possuem na sua estrutura molecular, no mínimo, duas regiões distintas, uma hidrofílica (polar) e uma hidrofóbica (apolar), que proporcionam uma forte tendência de adsorverem-se em interfaces ar-água, óleo-água, formando camadas monomoleculares orientadas ou monocamadas (fenômeno denominado de *atividade superficial*). Em presença de polímeros induzem a formação de estruturas ordenadas e em sólidos agem sobre a superfície conferindo melhoramento de propriedades de materiais para fins práticos e industriais. ¹⁻⁴

Sob o ponto de vista coloidal, os surfactantes formam sistemas estruturalmente complexos, pois podem conter em equilíbrio ambas as interfaces, sólido-líquido (quando tem partículas de pigmento dispersas) e líquido-líquido (látex). A tendência em acumular-se em interfaces é a propriedade fundamental dos surfactantes.^{2,3}

Os surfactantes são classificados de acordo com a carga exibida pela porção tensoativa (parte hidrofílica) da molécula, sendo denominados:

- a) **Aniônicos**: apresentam na parte hidrofílica da molécula um átomo ou grupo carregado negativamente.
- b) **Catiônicos**: apresentam na parte hidrofílica da molécula um átomo ou grupo carregado positivamente.
- c) **Não-iônicos**: A parte hidrofílica da molécula é formada por um grupo polar sem carga residual, que interagem fortemente com a água através de ligações de hidrogênio.
- d) **Zwitteriônicos ou anfóteros**: são bi-iônicos, ou seja, apresentam na porção hidrofílica da molécula um grupo aniônico e um grupo catiônico, mudando sua ionicidade de acordo com o pH do meio em que se encontram.

Alguns exemplos de surfactantes, classificados de acordo com o grupo polar, podem ser vistos na Tabela 01.

Tabela 01. Classificação e alguns exemplos de surfactantes

| Surfactantes | Fórmula | Classificação |
|--|--|---------------|
| Brometo de dodeciltrimetilamônio (DoTA) | $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{N}^+(\text{CH}_3)_3\text{Br}^-$ | Catiônico |
| Dodecilsulfato de sódio (SDS) | $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{SO}_4^-\text{Na}^+$ | Aniônico |
| Propionato de N-alkuil- N,N-dimetil-β-amônio | $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n\text{N}^+(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO}^-$ | Zwitteriônico |
| N-alkuilfenol-m-polioxietileno | $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-\text{C}_6\text{H}_4-(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_m\text{OH}$ | Não-iônico |

1.2. Medidas da cmc e Formação de Micelas

Soluções de surfactantes apresentam propriedades físicas incomum. Em soluções diluídas, elas atuam como eletrólitos normais, mas em uma determinada concentração, denominada concentração micelar crítica (*cmc*), ocorrem mudanças bruscas em diversas propriedades físicas, tais como pressão osmótica, tensão superficial, condutância e turbidez.²⁻⁵

É importante salientar que a variação das propriedades físicas na *cmc*, ocorre em uma faixa de concentração e não em um ponto exato, e a grandeza desta faixa pode variar de acordo com a propriedade física medida. No entanto, didaticamente, a *cmc* é sempre definida por um ponto do perfil, conforme mostra a Figura 1.

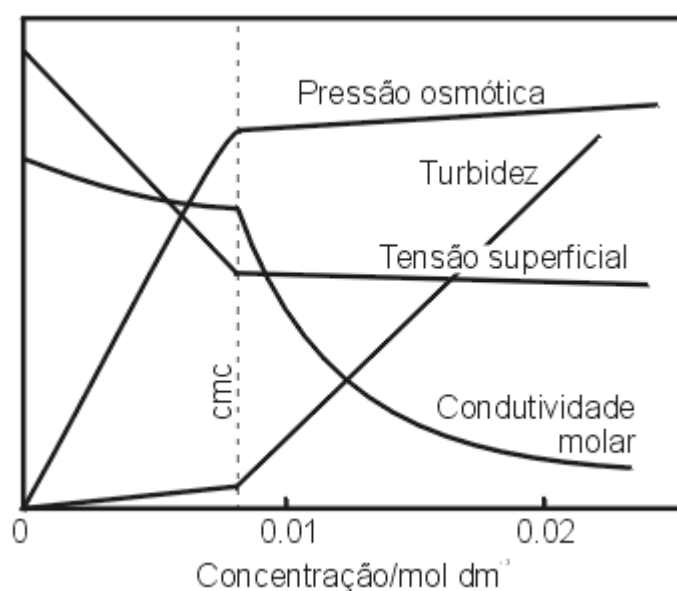


Figura 01. Algumas técnicas e correspondentes perfis utilizadas para determinação da cmc do SDS a 25 °C.²

As moléculas de surfactante podem associar-se formando diversas microestruturas que dependem da estrutura molecular, da concentração e da composição do sistema.^{1,4}

A *cmc* corresponde à concentração onde começam a surgir em solução agregados estruturalmente organizados chamados micelas. Este fenômeno deve-se à ação das forças hidrofóbicas atrativas induzidas pela parte apolar da molécula que não “gosta de água”, contrabalanceada pelas forças repulsivas das “cabeças iônicas”,

quando surfactantes iônicos. O resultado é a auto-organização das moléculas de água, que promovem naturalmente, por uma ação cooperativa de forças de dispersão e ligações de hidrogênio, a associação das caudas hidrofóbicas dos monômeros, resultando na formação de agregados micelares.^{1,2,4} Assim, micelas são agregados moleculares que dinamicamente e espontaneamente associam-se em solução aquosa a partir da *cmc*.¹⁻⁵ As técnicas mais utilizadas para determinar *cmc* são tensão superficial, condutividade elétrica, espalhamento de luz, pH e solubilidade.^{6,7}

Abaixo da *cmc*, o tensoativo está predominantemente na forma de monômeros, porém próximo da *cmc*, existe um equilíbrio dinâmico entre monômeros e micelas (Figura 2). A combinação destas propriedades distintas confere à molécula características únicas na dissolução aquosa. A *cmc* é, portanto, a menor concentração de surfactante na qual as micelas se formam.

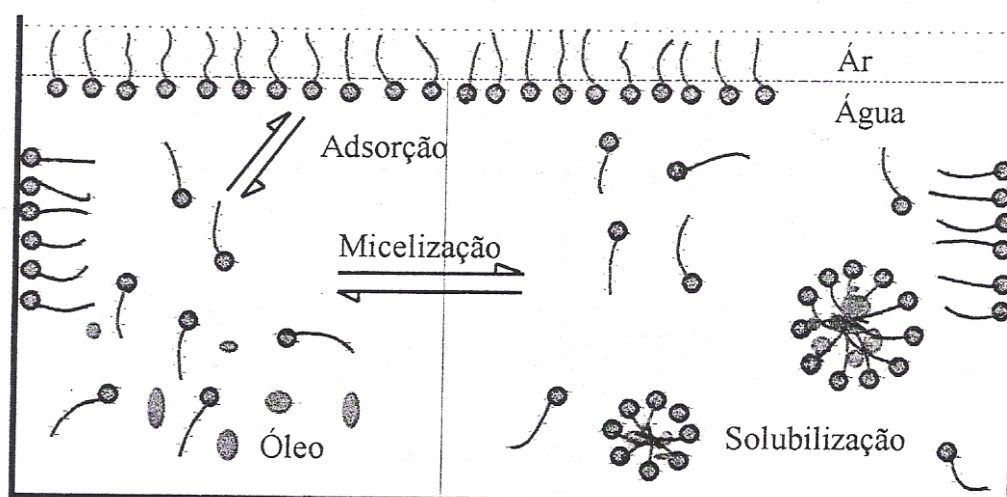


Figura 02. Esquematização dos fenômenos de adsorção líquido-gás, líquido-sólido, formação de micelas e solubilização que ocorrem em soluções de surfactantes.¹

Em contrapartida, a *cmc* é também vista como a solubilidade máxima do monômero em água. Os valores da *cmc* dependem de diversos fatores, tais como, da hidrofobicidade da cadeia carbônica, da carga do surfactante, da natureza da cabeça polar, do contra-íon, do tipo do eletrólito adicionado, da temperatura, da pressão e da concentração de aditivos iônicos e moleculares.^{2,7} Cada surfactante tem, portanto, um valor de *cmc* em condições experimentais apropriadas.

1.3. Estrutura da micela

Tipicamente, as micelas apresentam uma forma esférica em uma larga faixa de concentração acima da *cmc*, como foi sugerido originalmente por Adam e Hartley, que propuseram que as micelas são essencialmente gotículas líquidas de dimensões coloidais, nas quais os grupos polares se situam na superfície.^{2,8}

A formação de micelas, pode também ocorrer em vários solventes apolares. Neste caso, os agregados micelares são denominados “*micelas reversas*” ou “*micelas invertidas*”. Nos sistemas de micelas reversas, as cabeças polares dos anfifílicos estão concentradas no interior do agregado e por esta razão formam um grupo central hidrofílico.⁵

Comumente as micelas apresentam as seguintes propriedades e características:

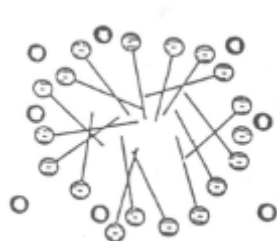
1. São esféricas com o raio aproximadamente igual ao comprimento da cadeia carbônica;
2. Possuem em torno de 50-100 unidades monoméricas (íons ou moléculas de surfactantes);
3. O processo de micelização ocorre em uma estreita faixa de concentração;
4. Com surfactantes iônicos, muitos contra-íons são ligados à superfície da micela, reduzindo assim a repulsão eletrostática entre as cabeças;
5. O interior das micelas tem, essencialmente, as propriedades de um solvente orgânico, isto confere à micela a habilidade de solubilizar muitas moléculas orgânicas;
6. O núcleo formado pela parte apolar é constituída de 8 a 18 átomos de carbono;
7. Apresenta uma região muito hidratada conhecida por camada de Stern, onde se localiza a parte polar e os contra-íons;
8. Apresenta uma dupla camada elétrica e difusa chamada de Gouy-Chapman que contém os contra-íons restantes e se estende até a fase aquosa.

1,7

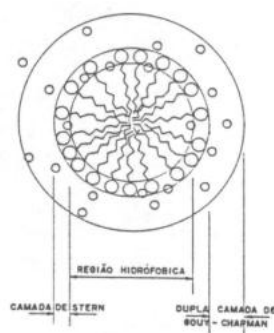
Não obstante, ao longo das últimas décadas, a estrutura das micelas tem sido objeto de muitas controvérsias. Em concentrações muito acima da *cmc*, há muitas

teorias e práticas que comprovam diversos tipos de estrutura.^{1,2,4,5,9,10} A Figura 3 ilustra modelos micelares com diferentes formas.

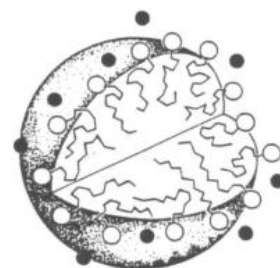
A estrutura das micelas iônicas também é influenciada pela concentração de sais na solução. Quando em baixas concentrações de sais e de surfactante elas são esféricas ou globulares, mas tornam-se semelhantes a bastões para concentrações de sais que excedam um valor limite quando a concentração de micelas é finita. Tal transição de forma induzida por sais, em micelas iônicas, é conhecida por ocorrer para vários surfactantes catiônicos e aniônicos.^{4,9}



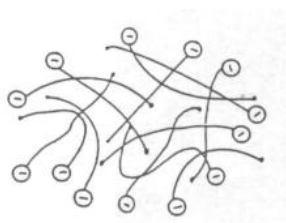
Hartley



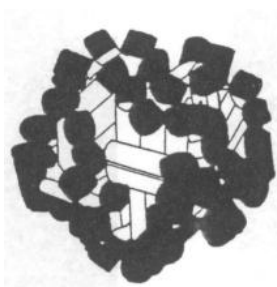
Stigter



Grueen



Menger



Fromherz






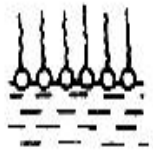




Dill-Flory

Figura 03. Representações de vários modelos de estrutura micelar e seus correspondentes idealizadores.

A estrutura da micela é sensível ao meio em que se encontra. A Tabela 2 mostra de uma forma simplificada, alguns exemplos típicos de estruturas organizadas, formadas por surfactantes em diferentes meios.

Tabela 02. Comparação das características dos diferentes agregados micelares⁵

| Características | Micelas | Micelas Inversas | Micro Emulsões | Monocapas | Bicapas | Vesículas |
|----------------------|--|---|--|--|--|---|
| Constituinte | Tensoativo | Tensoativo | Tensoativo, co-tensoativo, solvente apolar | Tensoativo | Tensoativo com duas caudas | Tensoativo com duas caudas |
| Método de preparação | dissolver o tensoativo [$>CMC$] em água | Dissolver o tensoativo em solvente apolar | Dissolver o tensoativo e co-tensoativo numa mistura de solventes apolar-água | Dissolver os tensoativos livres em solvente orgânico volátil sobre a superfície aquosa | Dissolver os tensoativos livres em solvente orgânico sobre um furo que conecta duas soluções aquosas | Submetendo a solução a ultrassom |
| Estrutura |   |  |   |  |  |  |
| Peso molecular médio | 2000-6000 | 2000-6000 | 10^4-10^6 | Depende da área coberta e da densidade da capa formada ϵ | Depende da área e da densidade coberta da bicapa formada ϵ | $>10^7$ |
| Diâmetro (Å) | 30-60 | 40-80 | 50-100 | | | 300-10000 |
| Estabilidade | Semanas, meses | Semanas, meses | Semanas, meses | Horas, dias | Horas | Semanas |
| Diluição em água | São destruídas | Formam micro emulsões aq/o | o/aq + água = micelas aquosas aq/o + água = separação de fases | São destruídas | São destruídas | Não se alteram |

1.4. Misturas de Surfactantes

Misturas de surfactantes são encontrados em diversas aplicações práticas. Dentre elas, se destacam a área de cosméticos e saneantes domissanitários, os quais utilizam enormemente tais benefícios da mistura em prol da qualidade do produto final. Estas misturas podem ter duas origens: primeiro, podem surgir durante o processo de fabricação do surfactante, uma vez que a obtenção dos isômeros puros encarece o processo de produção. Segundo, esta mistura pode ser feita intencionalmente a fim de se obter um melhor resultado para determinado fim, uma vez que a mistura de uma determinada quantidade de surfactantes, que apresentam performance individual equivalente, pode ser tão efetiva do que seria se usasse o triplo da mesma quantidade dos surfactantes individuais. Tal efeito é denominado de sinergia.¹¹⁻¹³

Uma solução contendo dois tipos de surfactantes é ilustrada na Figura 4, onde mostra uma micela mista, uma monocamada na interface ar/solução e uma bicamada na interface sólido/solução. A distribuição de cada surfactante na fase micelar e na fase monomérica varia de acordo com a estrutura dos surfactantes e com a composição total da solução.

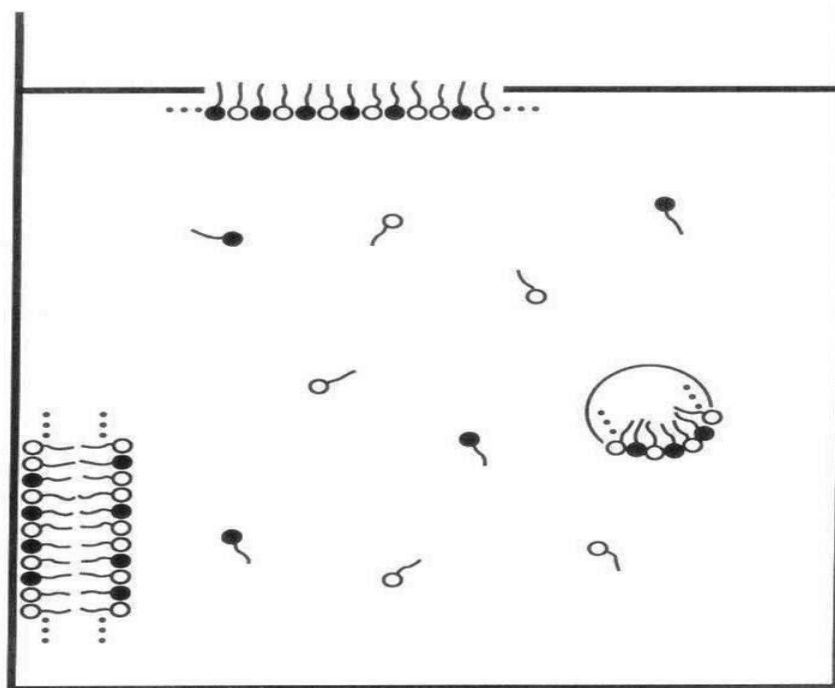


Figura 4. Representação esquemática de uma solução contendo dois tipos de surfactantes. As cores diferentes representam grupos polares diferentes.

Misturas de surfactantes que pertencem à mesma classe hidrofílica e hidrofóbica, possuem propriedades que podem ser previstas a partir de propriedades dos componentes individuais. Tal mistura é chamada de *sistema ideal*. Considerando a micela como uma “fase condensada” em equilíbrio com seu monômero dissociado, considerado a “fase gasosa”, a *cmc* é considerada a pressão de vapor do sistema. Este tratamento é chamado de **modelo da pseudofase**.¹⁵ A Figura 5 mostra o perfil de variação da *cmc* com a variação da fração da mistura de surfactantes em um sistema ideal.

Numa mistura binária formada pelos surfactantes A e B, a *cmc* da mistura de um sistema ideal pode ser determinada pela fração molar de um dos componentes da mistura (χ) e a *cmc* dos surfactantes individuais, conforme mostra a Eq.1.

$$\frac{1}{cmc} = \frac{\chi}{cmc_A} + \frac{(1-\chi)}{cmc_B} \quad (1)$$

Para misturas que formam sistemas não-ideais, sendo geralmente misturas de surfactantes constituídas por classes hidrofílicas e/ou hidrofóbicas diferentes, tais como misturas de surfactantes iônicos e não-iônicos, o tratamento matemático se torna mais complexo, tendo que levar em consideração as interações surfactante-surfactante e os respectivos coeficientes de atividade.^{11,12}

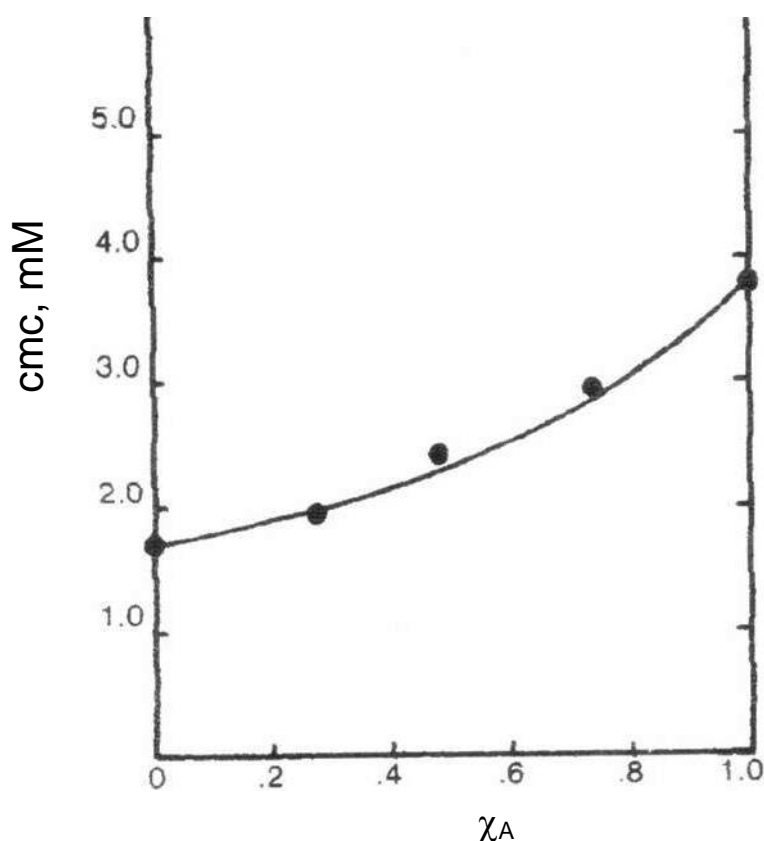


Figura 5. Exemplo de uma mistura ideal. Variação da *cmc* em diferentes frações da mistura hipotética dos surfactantes A e B.

1.5. Polímeros

O primeiro contato do homem com os polímeros deu-se através de materiais resinosos e graxas extraídas ou refinadas, durante a antiguidade, com os egípcios e romanos, que usavam esses elementos para carimbar, colar documentos e vedar containeres. Mas a história do plástico realmente iniciou com a descoberta de numerosos materiais que atualmente são aplicados como tal no mundo inteiro. Dentre eles pode-se citar o estireno (monômero do poliestireno) em 1830.¹⁶

Os polímeros são compostos químicos de elevada massa molecular relativa, resultantes de reações químicas de polimerização. Eles são macromoléculas formadas a partir de unidades estruturais menores (os monômeros). Ao número de unidades estruturais repetidas, numa macromolécula, é chamado grau de polimerização.¹⁶ A repetição pode ser de forma linear, ramificada ou até mesmo resultar em uma estrutura tridimensional.

1.6. Celulose

A molécula de celulose é formada por unidades de D-glicose em ligações 1,4'- β -glicosídica. Milhares de unidades de glicoses se unem para formar uma grande molécula (polímero) que, então, interage com outras semelhantes para dar um grande agregado mantido por ligações de hidrogênio.¹⁷

A celulose é o principal material estrutural das plantas, é o ingrediente principal do algodão, madeira, linho, palhas e folhas de milho. Industrialmente, a celulose é extraída da madeira de árvores como o pinho, o eucalipto, o abeto ou de plantas herbáceas com grande quantidade de celulose no talo, como a cana-de-açúcar, diversas gramíneas e juncos. O algodão puro é formado em 99,8% de celulose. Outras fibras têxteis, como a juta, o cânhamo, o rami e o linho também possuem grande proporção desse polissacarídeo.

O principal fator que faz a celulose ter um grande uso e aplicação industrial se deve ao fato de ser um produto naturalmente abundante e, portanto, de baixo custo. Por outro lado, a celulose natural é insolúvel em água, devido às grandes regiões cristalinas formadas *via* ligações de hidrogênio entre os grupos hidroxilas que estão em *cadeias* diferentes, como pode ser observado na Figura 06. Portanto, a amplitude de

seu uso fica limitada, pois a maioria dos processos e materiais comerciais são formulados em meio aquoso.

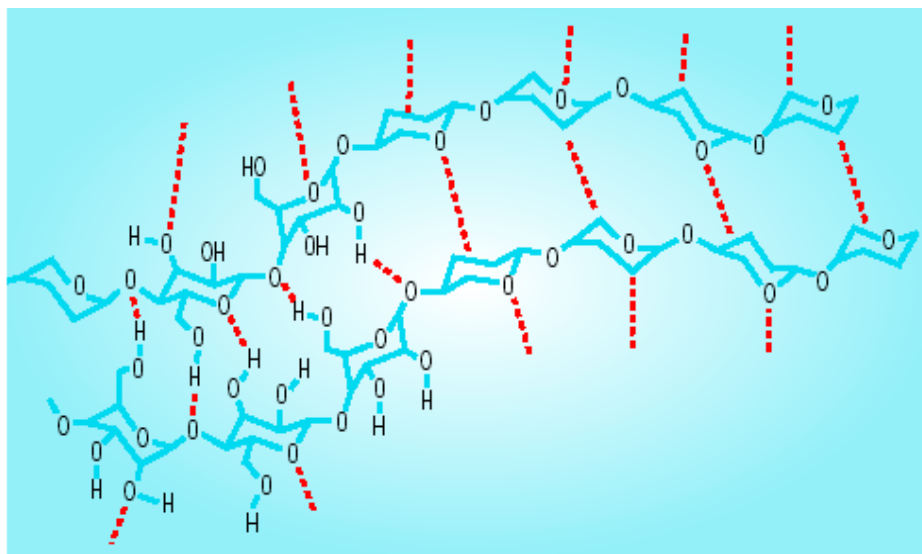


Figura 6. Estrutura da celulose in natura e visualização das ligações de hidrogênio que mantêm as cadeias adjacentes juntas.

1.7. Polímero Etil(hidroxietil)celulose (EHEC)

A fim de tornar a celulose solúvel em água, a indústria modifica a estrutura natural introduzindo substituintes tipo hidroxietil e etil às cadeias da celulose. Este processo é utilizado pela empresa Akzo Nobel Surface Chemistry AB, Suécia. No processo, a celulose purificada é ativada na primeira etapa em uma solução de NaOH. Nesta reação de alcalinização, as estruturas da área cristalina são expandidas, permitindo que os grupos hidroxilas sejam transformados em alcóxidos. Em consequência desta modificação química a celulose se torna solúvel em água. Então, adiciona-se óxido de etileno e após, cloreto de etila sob alta pressão e temperatura. As reações são ilustradas na Figura 7. O tipo da EHEC final dependerá do grau e tipo de substituição dos grupos hidroxila e do grau de polimerização na molécula da celulose, sendo que suas propriedades hidrofílicas e hidrofóbicas também variam. A Figura 8 mostra os

tipos de substituição que podem ocorrer. Vê-se que cada anidroglicose (monômero) pode sofrer até três substituições, pois há três grupos hidroxila por monômero.

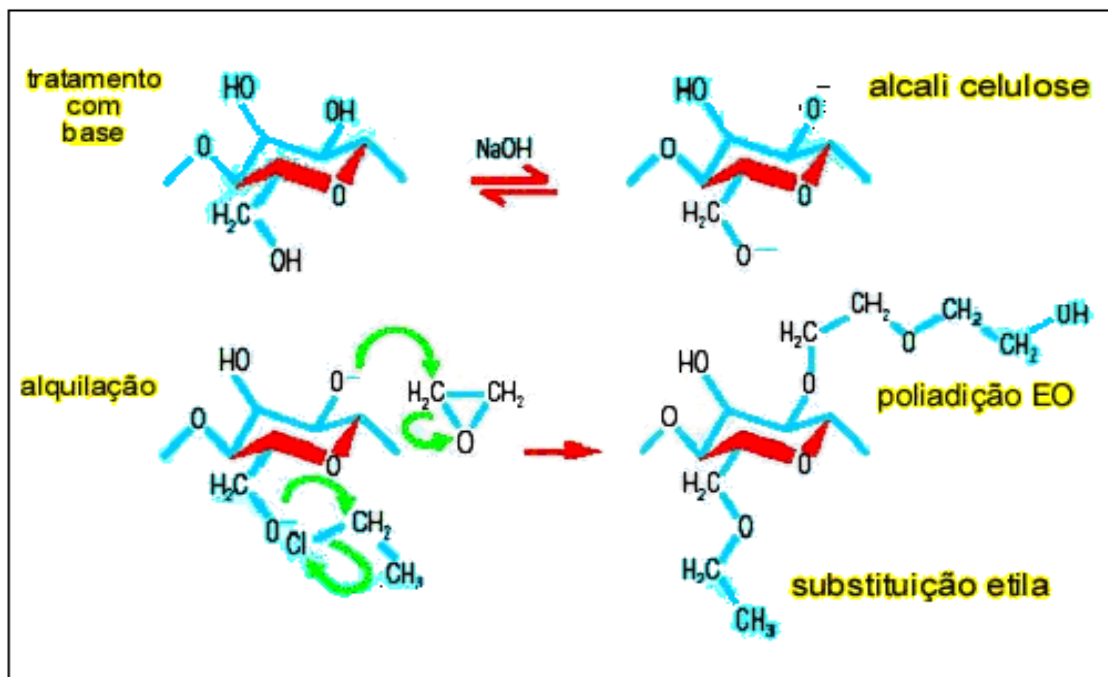


Figura 07. Etapas do processo de modificação química da celulose, utilizada pela Akzo Nobel Surface Chemistry AB, Suécia.

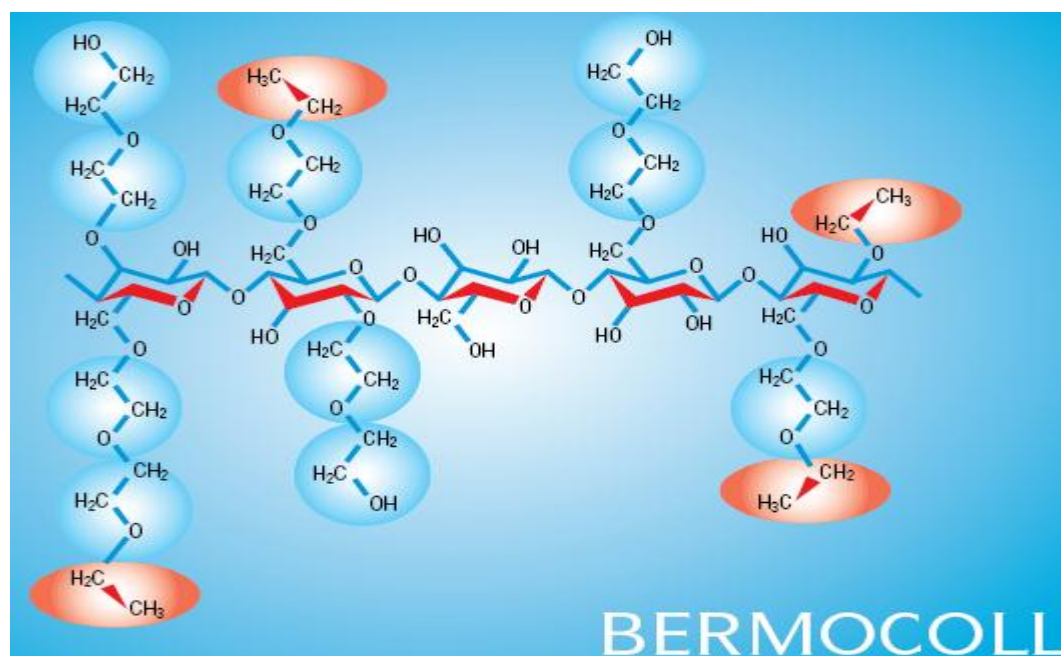


Figura 08. Possível estrutura da etil(hidroxietil)celulose, EHEC. Bermocoll é marca registrada da Akzo Nobel Surface Chemistry AB, Suécia.

1.8. Interação Polímero-surfactante

A interação entre polímeros não-iônicos e surfactantes iônicos tem sido extensivamente estudada ao longo das últimas décadas. A cada dia torna-se mais freqüente as aplicações práticas em produtos envolvendo processos de interação polímero-surfactante. A compreensão dos processos de interações polímero-surfactante pode ajudar no desenvolvimento de diversas áreas, tais como na formulação de sistemas usados para aumentar a extração de petróleo (extração terciária), formulação de tintas, cosméticos, saneantes, em agrotóxicos e diversas outras aplicações.^{1,18-20} Sendo assim, cada vez mais se torna necessário o melhor entendimento dos fenômenos que ocorrem em solução.

Recentemente, polímeros hidrofobicamente modificados em associação com surfactantes tem sido objeto de muita atenção devido ao efeito sinérgico nas propriedades físico-químicas da solução resultante.¹⁸ De outro lado, o caráter anfifílico dos surfactantes causa interessantes mudanças nas soluções do polímero.¹⁸⁻²⁰

Em geral, um surfactante interage de forma cooperativa com um polímero não-iônico, iniciando a partir de certa concentração do surfactante, sendo geralmente denominada de *concentração de agregação crítica (cac)*. Geralmente a cac ocorre em concentrações inferiores à *cmc* do surfactante. Diversos estudos mostram que o valor da cac é independente da concentração do polímero e ainda que a partir da cac começa a formação de micelas mistas polímero-surfactante. A interação polímero-surfactante finaliza ao chegar numa determinada concentração denominada *ponto de saturação do polímero (psp)*, sendo tal concentração diretamente proporcional à concentração do polímero. Acima do *psp*, forma-se micelas regulares do surfactante em equilíbrio com os complexos polímero-surfactante.^{18,20,21}

Questionamentos são feitos em relação à natureza das interações entre o polímero e o surfactante. A mais aceita entre a comunidade científica refere-se ao caráter hidrofóbico, tanto do surfactante como de seções da cadeia do polímero. Sabe-se, no entanto, que somente hidrofobicidade não abrange todos os casos.^{18,20-23}

A interação cooperativa polímero-surfactante é normalmente interpretada em termos de um modelo onde o surfactante e o polímero contribuem para formar micelas mistas.¹⁹

Um sistema bastante estudado é a interação entre o polímero hidrossolúvel, neutro, poli(oxietileno) (PEO) e o surfactante dodecilsulfato de sódio (SDS). Para este

sistema, estudos indicam que a cadeia polimérica se envolve ao redor da micela, e que as interações variam de acordo com o tamanho da cadeia do polímero.^{1,23}

Comumente, sistemas formados por polímeros não-iônicos e surfactantes iônicos são governados por forças de interação divididas entre grupos hidrofílicos, hidrofóbicos e iônicos. Soluções aquosas de etil(hidroxietil)celulose com adição de um surfactante aniônico constitui um sistema típico desta classe.²⁰

Dentre os polímeros não-iônicos, a EHEC é um dos polímeros de maior relevância e estudo na área científica, sendo este mesmo polímero objeto de estudo do presente trabalho.

A EHEC tem sido alvo de muitos estudos, onde diversas técnicas são aplicadas a fim de desvendar as intrincadas forças que regem a interação polímero-surfactante.^{4,18-24} A Figura 9 exemplifica duas técnicas já aplicadas em nosso laboratório para este sistema, condutividade elétrica e turbidimetria. Esta última começou a ser utilizada recentemente.¹⁸

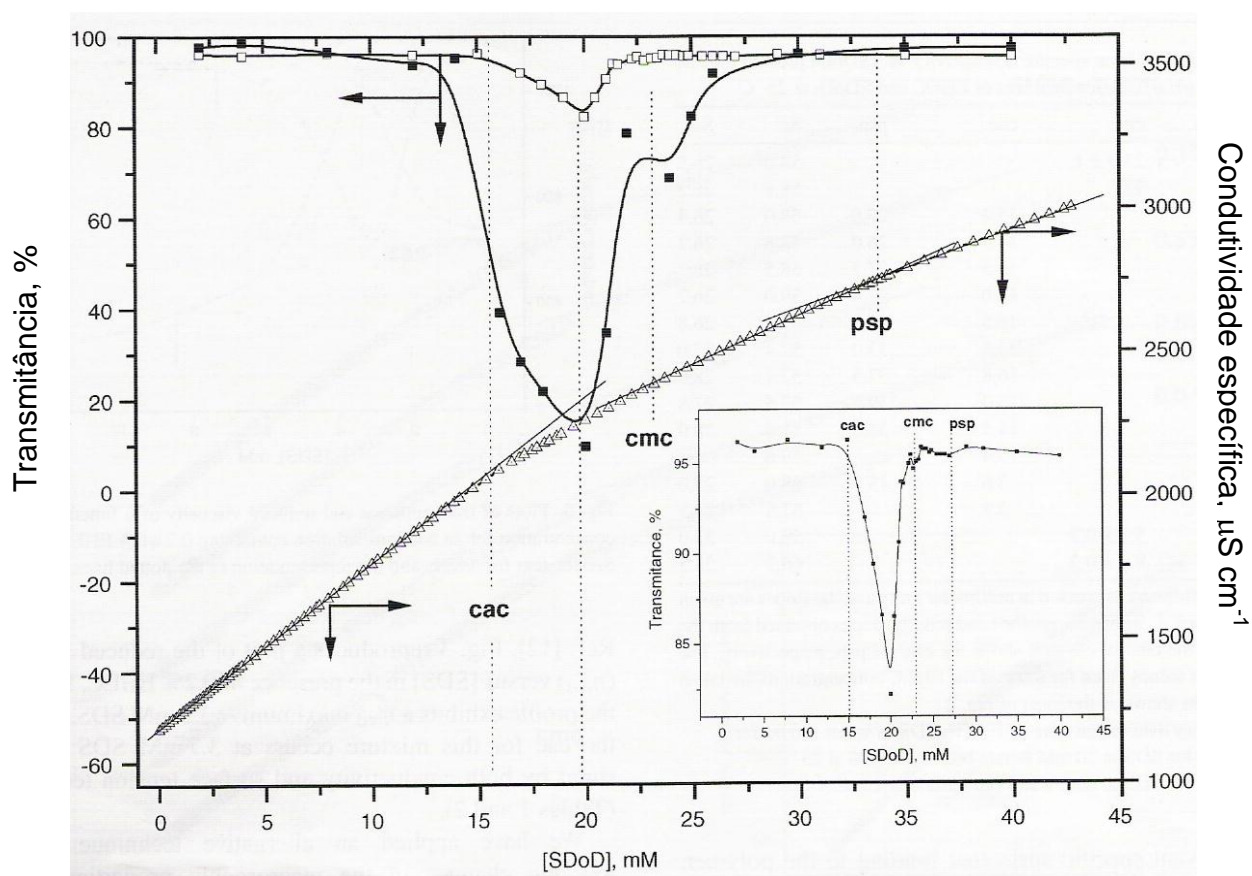


Figura 9. Algumas técnicas utilizadas no estudo das interações polímero-surfactante para o sistema EHEC-SDoD

Estudos reológicos também são bastante difundidos em estudos de interações polímero-surfactante, porém, a turbidimetria vem sendo aplicada como uma técnica alternativa, pois em gráficos de transmitância os perfis qualitativamente são equivalentes aos de viscosidade reduzida vs a concentração do surfactante quando as técnicas são aplicadas para soluções de polímeros hidrofobicamente modificados e surfactantes aniônicos.

A Figura 10 mostra que no máximo de viscosidade reduzida a transmitância é mínima enquanto que no mínimo de viscosidade reduzida a transmitância é máxima.^{4,18}

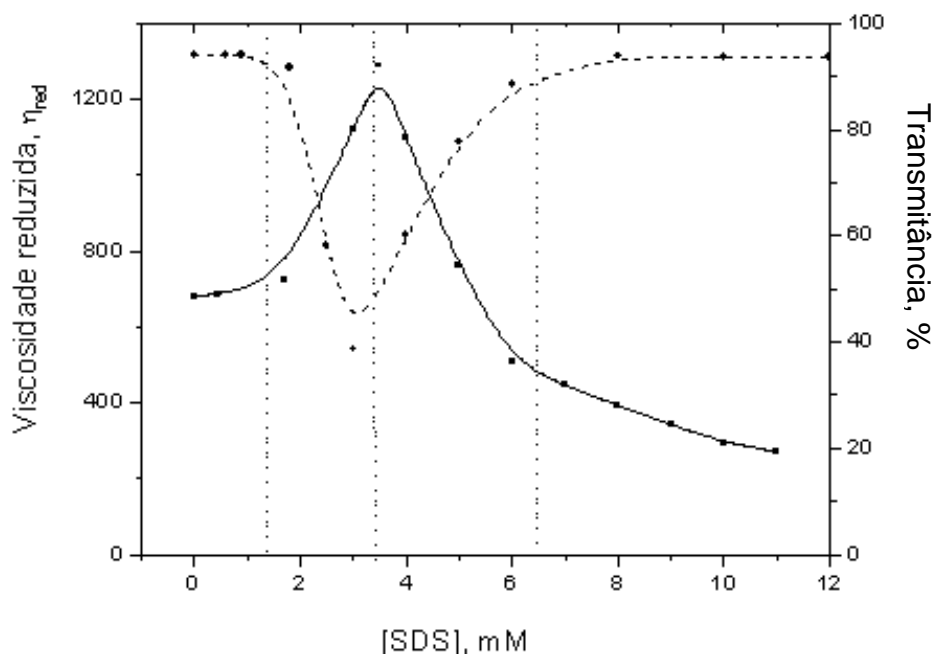


Figura 10. Viscosidade reduzida e Transmitância vs [SDS] na presença de 0,2% (m/v) EHEC em ambos os perfis.¹⁸

Para elucidar os efeitos das interações polímero-surfactante em soluções semi-diluídas de EHEC em presença de um surfactante iônico, na temperatura ambiente, o melhor modelo já proposto está ilustrado na Figura 11. Ele está fundamentado em medidas de viscosidade e outras propriedades viscoelásticas de soluções.²⁰

De um modo geral, a interpretação estrutural da formação e modificação dos complexos EHEC-surfactantes iônicos induzidas pelos efeitos das concentrações de polímero e do surfactante podem ser descritas do seguinte modo:

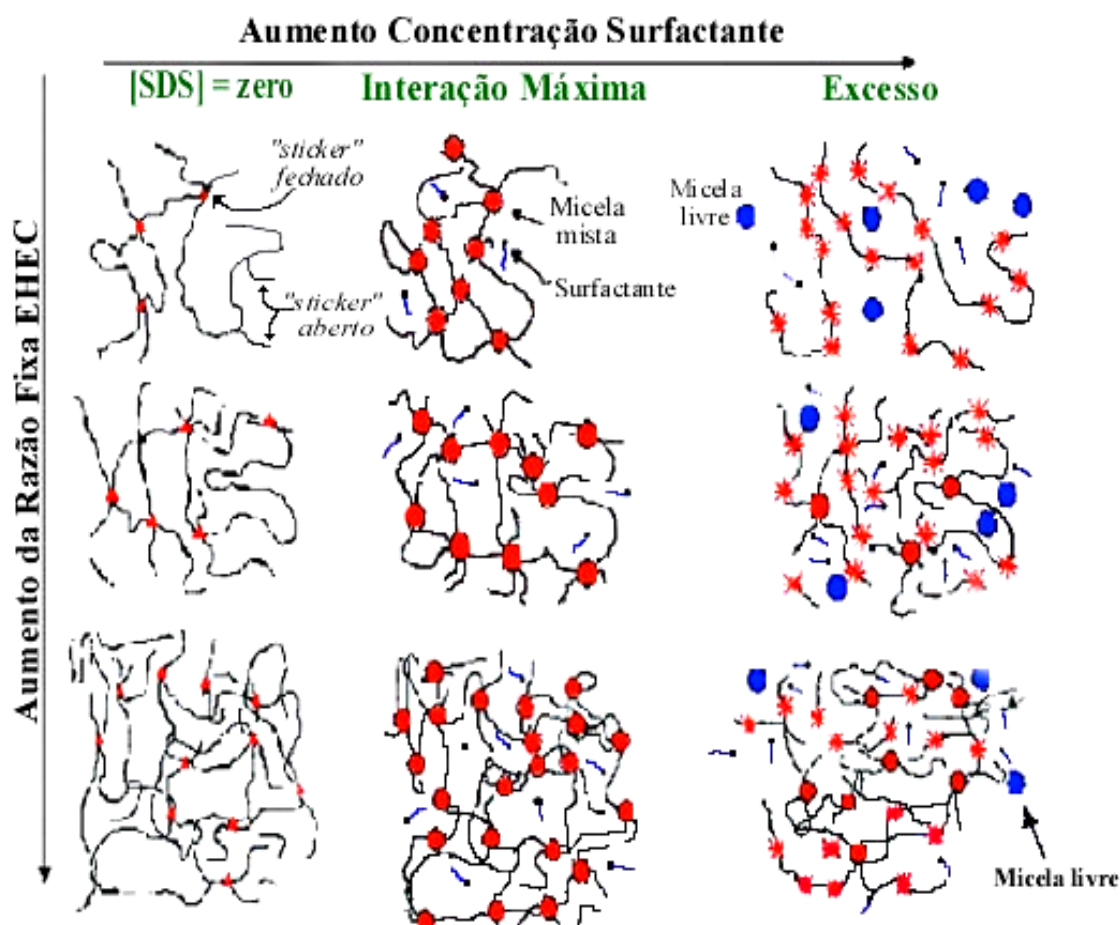


Figura 11. Ilustração esquemática dos efeitos da concentração do polímero e da adição de surfactantes iônicos na associação de rede.²⁰

(i) *Na ausência de surfactante:* os domínios hidrofóbicos da cadeia polimérica (Figura 11) são responsáveis por formar grupos associados entre as cadeias formando microdomínios hidrofóbicos. Na prática, são responsáveis na contribuição das propriedades dinâmicas e reológicas das soluções. Estas associações podem acontecer intramolecularmente e neste caso o efeito sobre as propriedades da solução é o da diminuição da viscosidade. Quando a associação se dá entre moléculas, forma em solução uma rede “mais rígida” que aumenta com o aumento da concentração de EHEC.²⁰

(ii) *Adição de surfactante:* acima da *cac*, a estrutura predominante é aquela desenhada no centro da Figura 11. A tendência é a dos agregados micelares no complexo estabelecerem-se nas regiões mais hidrofóbicas, portanto nos grupos associados, e aumentar o número de ligações associadas por micelas com o aumento

da concentração de EHEC. A viscosidade aumenta e chega num máximo relacionado com o máximo de estabilidade das ligações cruzadas.²⁰

(iii) Concentrações altas de surfactante: a viscosidade diminui porque as ligações cruzadas começam a se romper, principalmente por efeito de repulsão eletrostática originada pelo aumento dos agregados micelares na estrutura do complexo. Nesta etapa, aparecem micelas normais de surfactantes e o complexo, saturado, estabiliza-se sem formação de ligações cruzadas.²⁰

1.9. DEFINIÇÃO DAS TÉCNICAS

1.9.1. Condutividade Elétrica e Concentração Micelar Crítica (*cmc*)

A condutividade é a medida da mobilidade das espécies iônicas em solução. A condutividade de uma solução depende de vários fatores, tais como:

1. concentração dos íons (α para eletrólitos fracos);
2. da carga do íon;
3. do tamanho do íon;
4. do solvente;
5. da temperatura;
6. do potencial de célula aplicado (E);
7. da mobilidade dos íons.

Para eletrólitos fortes, a concentração de íons na solução é diretamente proporcional à concentração do eletrólito adicionado à solução, enquanto que para eletrólitos fracos, a concentração de íons na solução depende de seu equilíbrio de dissociação, ou seja, a condutividade depende do número de íons presente e, portanto, do grau de ionização, α , do eletrólito. A condutividade molar Λ_m (expressa em $S \cdot cm^2 \cdot mol^{-1}$) medida na solução de um eletrólito fraco é, na verdade, a condutividade resultante da fração α da concentração total de eletrólito adicionado mais a contribuição do agregado micelar.

A Figura 12 mostra um gráfico típico da condutividade específica *versus* concentração molar de surfactante. Observa-se que a *cmc* é definida na concentração do surfactante correspondente à repentina mudança do perfil de condutividade elétrica, ou seja, é o ponto de encontro das duas regiões lineares do perfil de condutividade específica *versus* concentração de surfactante na Figura 12.

O aumento linear da condutividade abaixo da *cmc*, observado no perfil da Figura 12, é característico de eletrólitos fortes e a inclinação depende da condutividade molar das espécies em solução, isto é, do contra-íon e do monômero. O ponto de inflexão observado na *cmc* reside no fato de que no agregado micelar formado nem todos os monômeros estão ionizados e uma fração de contra-íons permanece ligada. Portanto, acima da *cmc*, o incremento da condutividade da solução com a adição de surfactante é menor.⁵

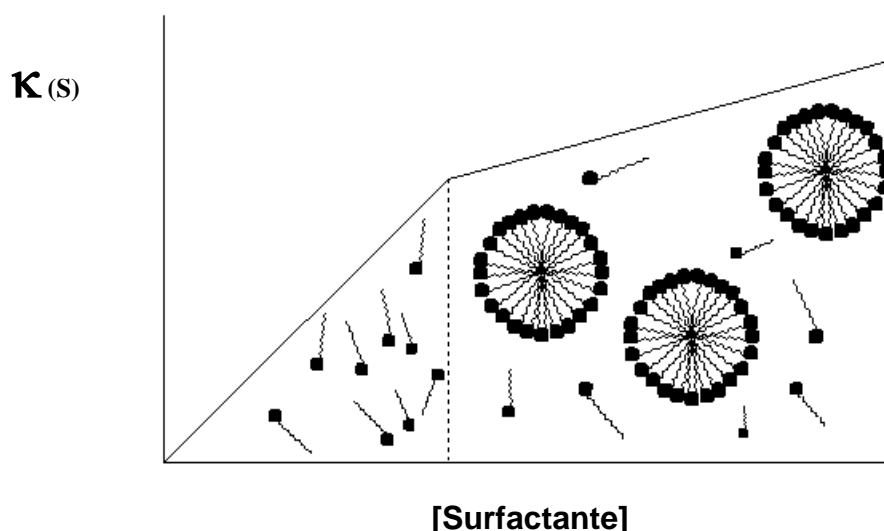


Figura 12. Perfil de condutividade elétrica versus [surfactante] indicando a *cmc* e a estrutura dos agregados.

O grau de ionização (α) de micelas iônicas é estimado como sendo a razão entre a inclinação (coeficiente angular) da região linear acima (S_3) e abaixo (S_1) da *cmc*. A medida e o conhecimento de α é importante porque estão relacionados com o conteúdo de contra-íons ligados na superfície da micela e com a densidade de carga, portanto, com as propriedades físico-químicas da interface micelar.¹⁸

$$\alpha = \frac{S_3}{S_1} \quad (2)$$

1.9.2. Condutividade Elétrica de Complexos Polímero-Surfactante

Uma das formas de analisar a interação polímero-surfactante é através de medidas de condutividade elétrica, através da qual é possível observar diferentes regiões, que indicam mudanças de conformação na solução, que estão relacionados com a interação do polímero com o surfactante. A Figura 13 ilustra um clássico perfil de uma curva de condutividade elétrica *versus* concentração de surfactante na presença de polímero. Diferentes regiões lineares podem ser observadas. Os dois pontos de descontinuidade são conhecidos como concentração de agregação crítica (*cac*) e ponto de saturação do polímero (*psp*), respectivamente. A *cac* é interpretada como sendo o início da associação cooperativa entre o surfactante e o polímero.

A região localizada entre a *cac-psp* é geralmente aceita e definida como a etapa de formação de agregados mistos polímero-surfactante que encerra no *psp* onde ocorre a saturação da cadeia polimérica por moléculas de surfactante.

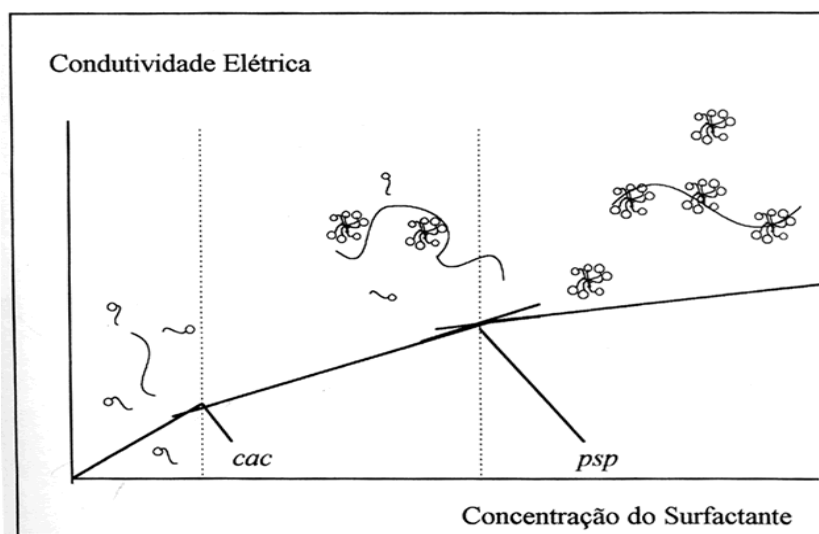


Figura 13. Gráfico de condutividade elétrica vs [surfactante] em presença de polímero.

1.9.3. Turbidimetria

Para medidas de transmitância se utiliza um espectrofotômetro, que é um equipamento que mede a transmitância e refletância de uma superfície ou amostra em função do comprimento de onda.

A transmitância se utiliza do princípio de que quando radiação eletromagnética passa por uma solução, em consequência das interações que há entre fótons e átomos ou moléculas absorventes, faz com que a potência do feixe seja atenuada de P_0 para P , num determinado comprimento de onda, onde P_0 é a potência radiante do solvente, e P é a potência radiante do solvente mais o soluto.²⁵

$$T = \frac{P}{P_o} \quad (3)$$

A transmitância freqüentemente está expressa como porcentagem:

$$\%T = \frac{P}{P_o} 100 \quad (4)$$

A Figura 14 mostra um exemplo da utilização desta técnica na análise de interações polímero-surfactante. Observa-se na figura que o início da diminuição da transmitância corresponde a *cac*, o que caracteriza o início da formação do complexo polímero-surfactante e que o retorno à máxima transmitância não coincide necessariamente com o *psp*.¹⁸

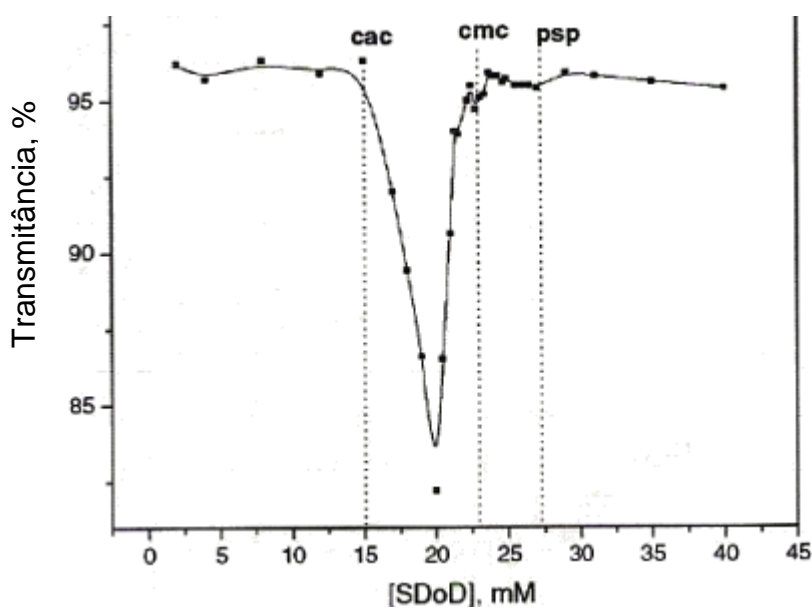


Figura 14. Gráfico de transmitância em % vs [SDoD] com 0,1 % (m/v) EHEC (Bermocoll E 230 FQ), a 25 °C, $\lambda = 450$ nm.¹⁸

RELEVÂNCIA E OBJETIVOS

A proposta principal deste trabalho é a de verificar a idealidade da mistura dos surfactantes SDeC e SDoD, monitorar e interpretar a variação dos parâmetros como *cac* e *psp*, indicados por perfis de condutividade elétrica e transmitância em relação à variação das frações na mistura SDeC e SDoD e por mudanças da concentração de EHEC em solução aquosa.

A vantagem de utilizar a técnica clássica de condutividade elétrica reside no fato que ela já foi largamente utilizada para outros sistemas compostos de misturas de polímeros neutros e surfactantes aniônicos. Assim, as formas e características dos perfis serão utilizadas para visualizar a capacidade de interação polímero-surfactante bem como complementar a discussão no processo completo de ligação e desadsorção. Já a transmitância, embora observe diferentes propriedades da solução, serve como suporte para os valores encontrados na condutividade elétrica em relação à *cac* e indiretamente ao *psp*.

Neste trabalho pretende-se aplicar as técnicas acima relacionadas e justificadas para:

- (i) Verificar se o sistema formado pela mistura SDec e SDoD se comporta de forma ideal;
- (ii) Estudar sistemas formados por misturas de SDeC e SDoD a fim de determinar se há formação de agregados polímero-surfactante;
- (iii) Caracterizar o efeito da concentração do polímero nos parâmetros de ligação concentração de agregação crítica (*cac*) e ponto de saturação do polímero (*psp*);
- (iv) Determinação do grau de ionização dos agregados micelares ligados no complexo, o efeito da concentração do polímero e da variação da fração dos surfactantes no mesmo;

CAPÍTULO II

PARTE EXPERIMENTAL

2.1. Materiais e Reagentes

O polímero etil(hidroxietil)celulose (EHEC) é proveniente da Bermocoll E 481 FQ doada pela Akzo Nobel, Surface Chemistry AB, Suécia. O dodecanoato de sódio (SDoD), e o decanoato de sódio (SDeC) foram preparados a partir de seus respectivos ácidos carboxílicos, ambos com pureza de 99%, têm procedência da Sigma e foi utilizado sem purificação prévia.

Todos os resultados foram obtidos em solução tampão borato 20 mM, pH 9,20 a 25,0 °C.

2.2. Equipamentos e Métodos Utilizados

2.2.1. Medidas de pH

As medidas de pH foram feitas utilizando um pHmetro Beckman modelo ϕ 71, equipado com um eletrodo de vidro combinado.

2.2.2. Método Condutimétrico

As medidas de condutividade elétrica foram feitas utilizando uma bureta semi-automática da Metrohm Herisau tipo Multi-Bürette, modelo E-485 com capacidade para 20 mL, com um condutivímetro modelo 170 da ATI-ORION. A obtenção dos parâmetros concentração micelar crítica, *cmc*, dos surfactantes SDeC e SDOD, bem como a concentração de agregação crítica, *cac*, e o ponto de saturação do polímero, *psp*, das

soluções contendo EHEC e surfactante, foram determinados como sendo os pontos de inflexão no perfil de condutividade elétrica em função da concentração de surfactante.

2.2.3 Turbidimetria

As medidas de transmitância foram feitas utilizando um espectrofotômetro UV-Visível da Hp modelo 8452A com cubeta de quartzo da Sigma C-9417 Lot 71H0911 termostatzada, sendo que para cada fração da mistura SDeC e SDoD em 0,1 % (m/v) de EHEC, fez-se medidas de transmitância em função da concentração, num comprimento de onda fixo de 450 nm a $25,0 \pm 0,1^{\circ}\text{C}$.

CAPÍTULO III

RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Condutividade Elétrica

A Figura 15 mostra as curvas de condutividade em diferentes frações molares de SDeC e SDoD na ausência de EHEC. As inclinações, indicadas por S_1 e S_3 , correspondem aos coeficientes angulares das regiões lineares abaixo e acima da *cmc*, respectivamente. Observa-se que, com o aumento da fração molar de SDeC há um grande aumento nos coeficientes angulares quando comparados com os valores obtidos para o SDoD, indicando que as micelas de SDeC são mais ionizadas do que as de SDoD.

O grau de ionização micelar (α), conforme descrito pela Eq. (2) na “Introdução”, pode ser estimado a partir das razões dos coeficientes angulares das regiões lineares dos gráficos de condutividade específica *versus* concentração molar da mistura SDeC/SDoD. A Tabela 03 lista os valores dos coeficientes angulares e de α para micelas mistas dos surfactantes.

A estimativa de α é melhor interpretada se for considerada sob o ponto de vista dos valores de condutância equivalente (λ). S_1 representa a contribuição de λ das espécies iônicas em solução, neste caso dos íons Na^+ , DeC^- (decanoato) e/ou DoD^- (dodecanoato), isto é,

$$S_1 = \lambda_{\text{Na}^+} + \lambda_{\text{DeC}^-} + \lambda_{\text{DoD}^-}$$

De outro lado, o grau de ionização dos complexos EHEC-SDeC-SDoD (α_2), pode ser estimado a partir da razão S_2 / S_1 , onde S_2 refere-se ao coeficiente angular da região linear entre os pontos de descontinuidades dos gráficos de condutividade em presença de EHEC (Figs. 17 e 18).

$$\alpha_2 = S_2 / S_1 \quad (5)$$

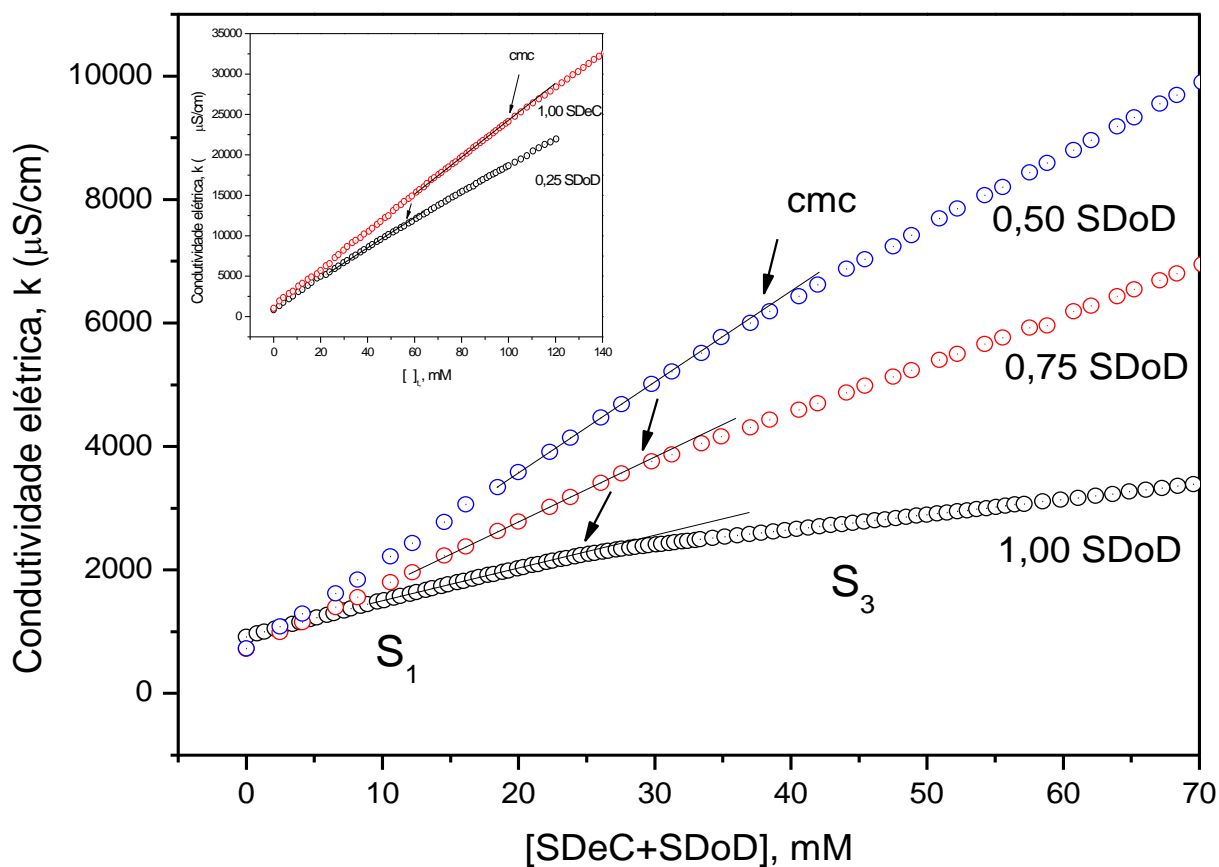


Figura 15. Perfis de condutividade elétrica *versus* concentração em diferentes frações molares (indicadas no gráfico) da mistura SDeC/SDoD, na ausência de EHEC, tampão borato 20 mM, pH 9,20, 25,0 °C. O gráfico inserido serve para facilitar a visualização, pois para maiores frações de SDeC há um grande aumento nos valores de condutividade e *cmc*.

A Figura 16 mostra a variação dos valores de *cmc* em relação à variação das frações na mistura de surfactantes SDeC e SDoD, na ausência de EHEC. Observa-se que os valores experimentais estão de acordo com os valores esperados para uma mistura ideal, determinados pela Eq. (6), onde a CMC_M é a *cmc* da mistura. A justificativa deste comportamento está baseada no fato de que, os surfactantes possuem o mesmo grupo hidrofílico (carboxilato) e mesmo grupo hidrofóbico alquílico de uma série homóloga que divergem por dois grupos metilênicos. Sendo assim os monômeros numa micela mista de SDoD e SDeC misturam-se idealmente e a *cmc* depende somente da composição da micela.

$$CMC_M = \frac{CMC_{SDeC} CMC_{SDoD}}{\chi_{SDeC} CMC_{SDoD} + \chi_{SDoD} CMC_{SDeC}} \quad (6)$$

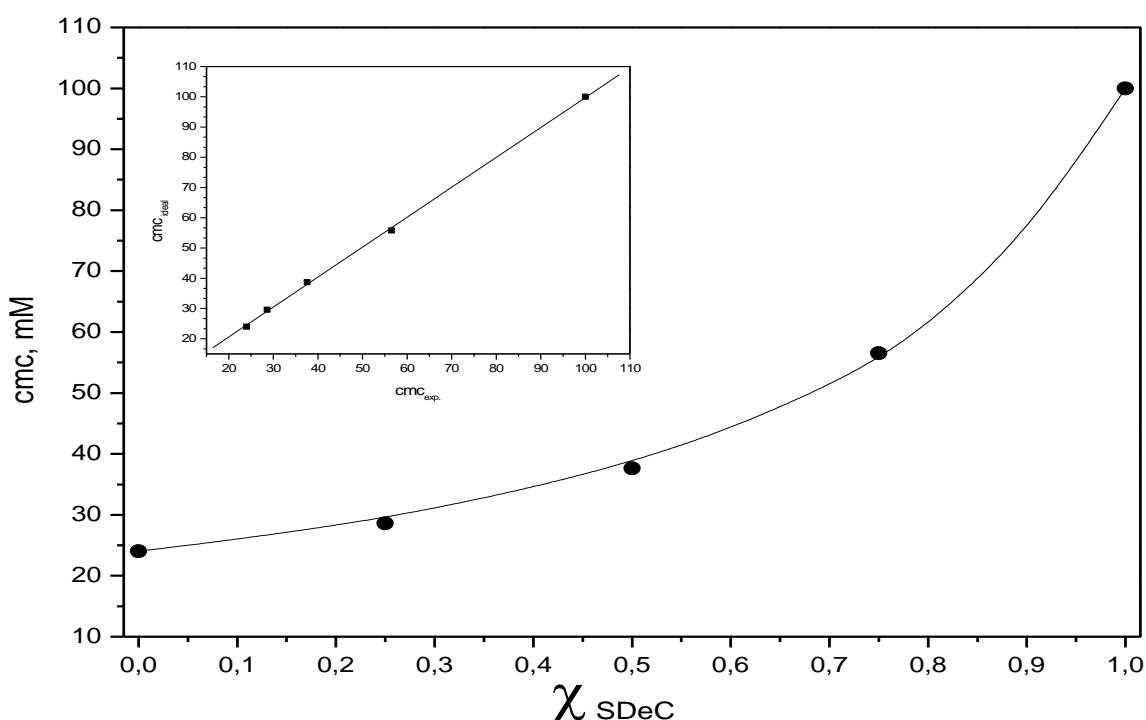


Figura 16. Variação da *cmc* da mistura SDeC/SDoD com a fração molar de SDeC, em tampão borato 20 mM, pH 9,20, 25,0 °C. Os valores de *cmc* experimental (•) estão de acordo com a ideal (—). O gráfico da *cmc* ideal em função da *cmc* exp., inserido, apresenta uma correlação linear de 0,9997.

As Figuras 17 e 18 mostram os perfis de condutividade elétrica em diferentes frações molares da mistura SDeC/SDoD em EHEC a 0,1 % e 0,2 % (m/v), respectivamente. Todos apresentam dois pontos de inflexão. O primeiro ponto representa o início da associação cooperativa entre o polímero e o surfactante, *cac*, e o segundo a saturação do polímero por moléculas de surfactante, *psp*. São características ainda duas regiões lineares (i) abaixo da *cac*, (ii) acima do *psp*, e uma região entre (iii) *cac-psp* que tem a linearidade dependente do sistema e das circunstâncias experimentais.

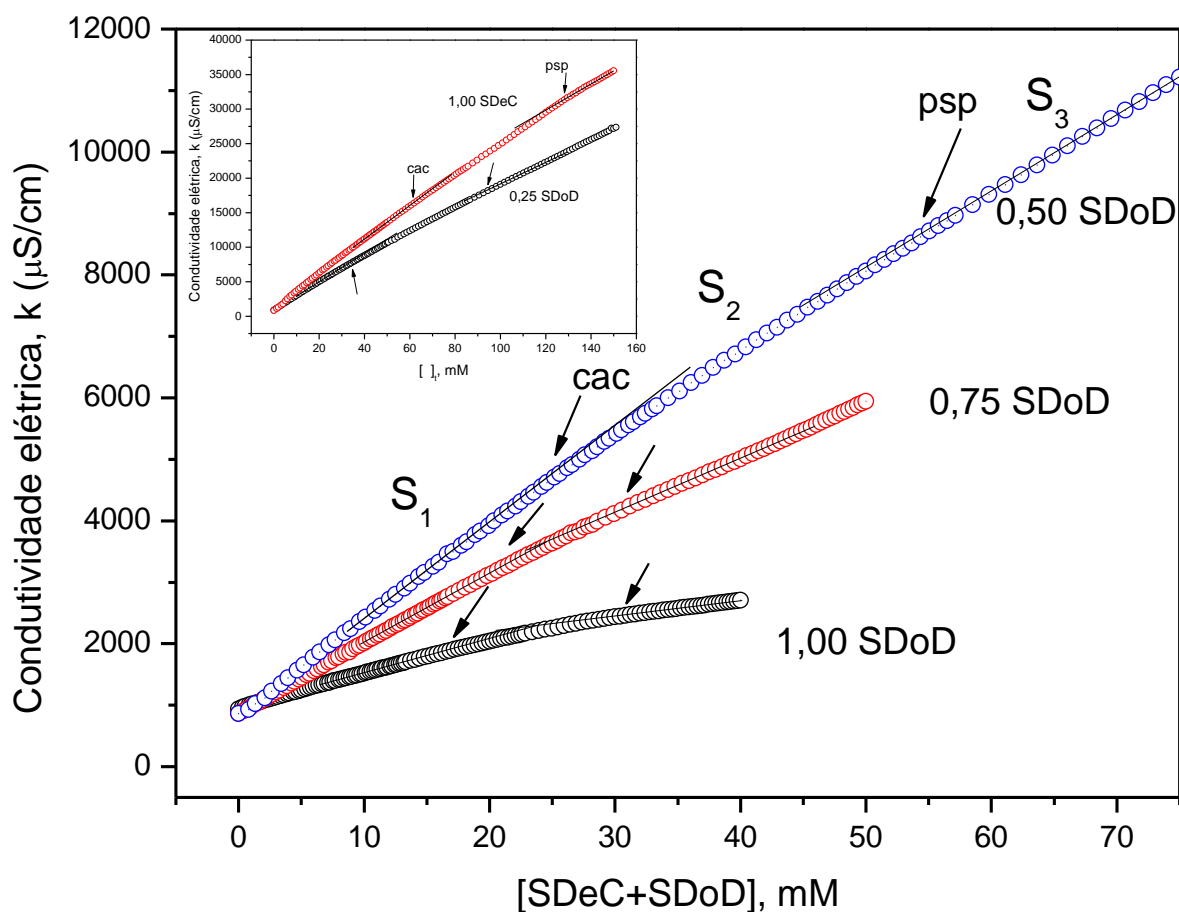


Figura 17. Perfis de condutividade elétrica *versus* concentração em diferentes frações molares (indicadas no gráfico) da mistura SDeC/SDoD, em 0,1 % (m/v) EHEC, tampão borato 20 mM, pH 9,20, 25,0 °C. O gráfico inserido serve para facilitar a visualização, pois para maiores frações de SDeC há um grande aumento nos valores de condutividade e *psp*.

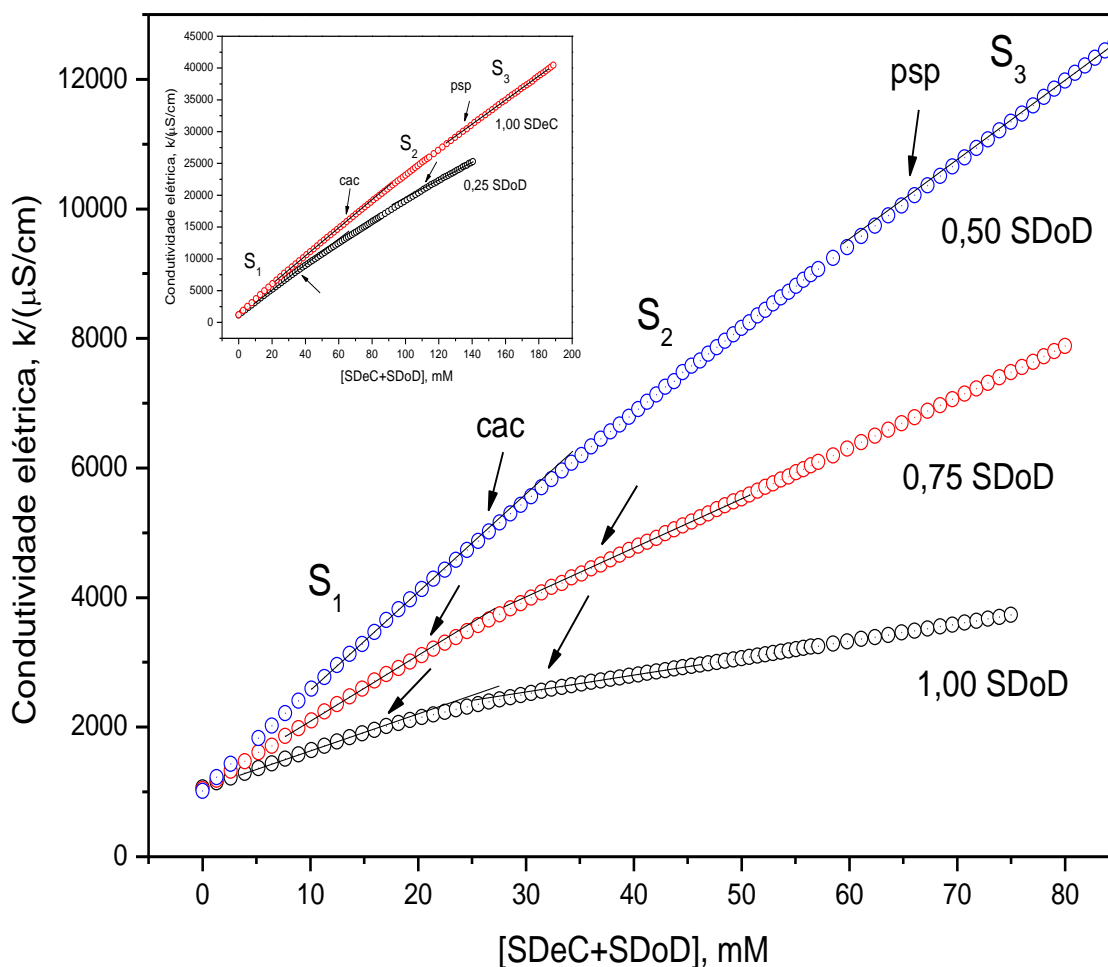


Figura 18. Perfis de condutividade elétrica *versus* concentração em diferentes frações molares (indicadas no gráfico) da mistura SDeC/SDoD, em 0,2 % (m/v) EHEC, tampão borato 20 mM, pH 9,20, 25,0 °C. O gráfico inserido serve para facilitar a visualização, pois para maiores frações de SDeC há um grande aumento nos valores de condutividade e *psp*.

Através das Figuras 17 e 18 podemos afirmar que:

- (i) Para todas as frações observa-se que os perfis apresentam dois pontos de descontinuidades atribuídos a *cac* e ao *psp*, indicando que os dois surfactantes interagem com o polímero.

- (ii) Observa-se que a *cac* é independente da concentração do polímero, o que pode ser melhor visualizado na Tabela 03. Este fato indica a existência de uma interação cooperativa polímero-surfactante que depende apenas da atividade do monômero do surfactante.
- (iii) A extensão do processo associativo polímero-surfactante depende da concentração do polímero, indicado pelo incremento do segundo ponto de inflexão (*psp*) nas respectivas frações.
- (iv) Todas as frações possuem duas regiões lineares antes da *cac* e após o *psp*, indicados respectivamente por S_1 e S_3 . Os coeficientes angulares S_1 , quando mantidas todas as condições experimentais constantes, são numericamente muito parecidos quando na ausência do polímero, sendo mais um resultado que indica que o processo de associação cooperativa de agregados micelares inicia apenas na *cac*.
- (v) A segunda região linear localizada acima do ponto de saturação do polímero S_3 , é interpretada como sendo uma região onde somente micelas mistas de surfactantes são formadas em equilíbrio dinâmico com complexos formados até o *psp*. Uma forte evidência para esta conclusão provém do fato que acima do *psp*, os coeficientes angulares são muito parecidos àqueles acima da *cmc* das misturas SDeC/SDoD (ver Tabela 03) .
- (vi) A região localizada entre os pontos de descontinuidade, *cac-psp*, é definida como uma etapa de formação de agregados com diferentes características das micelas mistas de SDeC/SDoD, sendo esta uma etapa onde ocorre efeito sinérgico causado pelo processo de ligação e desadsorção. Observa-se que a linearidade na região entre *cac* e *psp* depende das condições experimentais e ainda que, conforme se aumenta a fração de SDeC há um aumento desta região, o que leva a crer que o tamanho da cadeia carbônica do surfactante (parte hidrofóbica) influencia no valor do *psp*, mostrando que a força de interação no processo associativo polímero-surfactante é altamente hidrofóbica.

A Figura 19 mostra a idealidade do sistema através dos valores de *cac* quando a condutividade elétrica é medida na presença de 0,1 % e 0,2 % (m/v) EHEC. Observa-se ainda, que a *cac* independe da concentração do polímero e que seus valores são menores do que os valores de *cmc* quando considerados as mesmas frações da mistura, indicando que há um processo associativo polímero-surfactante tanto em relação ao SDoD-EHEC quanto ao SDeC-EHEC.

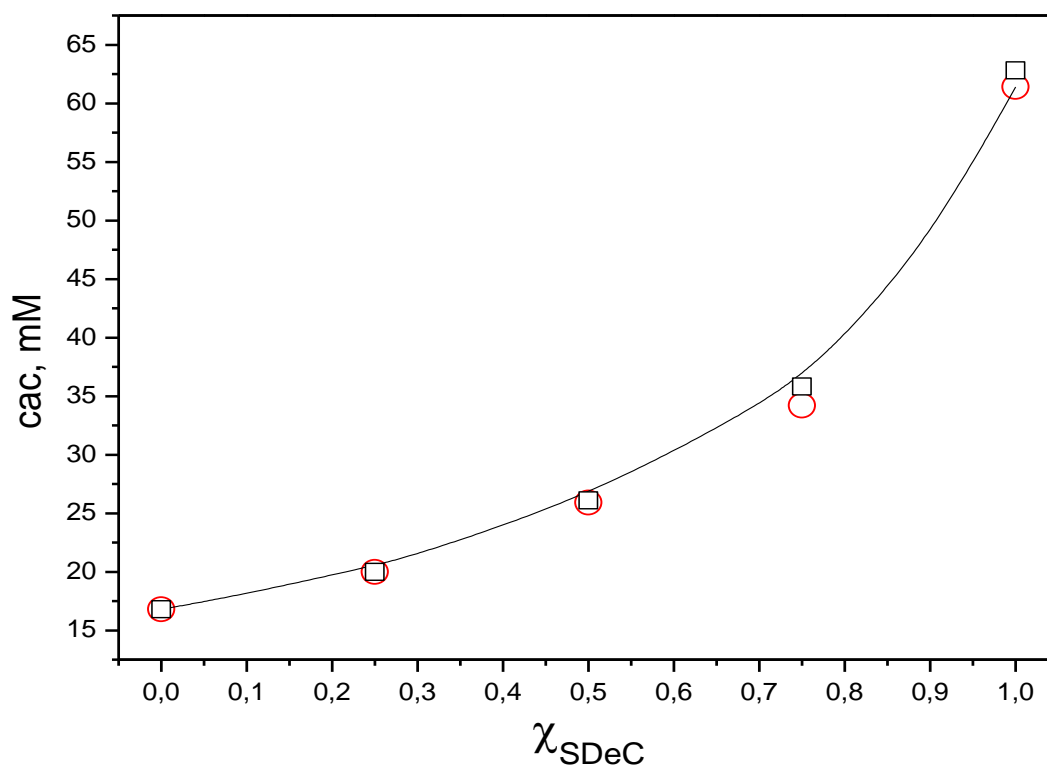


Figura 19. Variação da *cac* ideal (—) e *experimental* com a fração molar de SDeC, em (○) 0,1 % e (□) 0,2 % (m/v) EHEC, tampão borato 20 mM, pH 9,20, 25,0 °C.

A Figura 20 mostra de uma forma mais clara que o psp é proporcional a concentração do polímero.

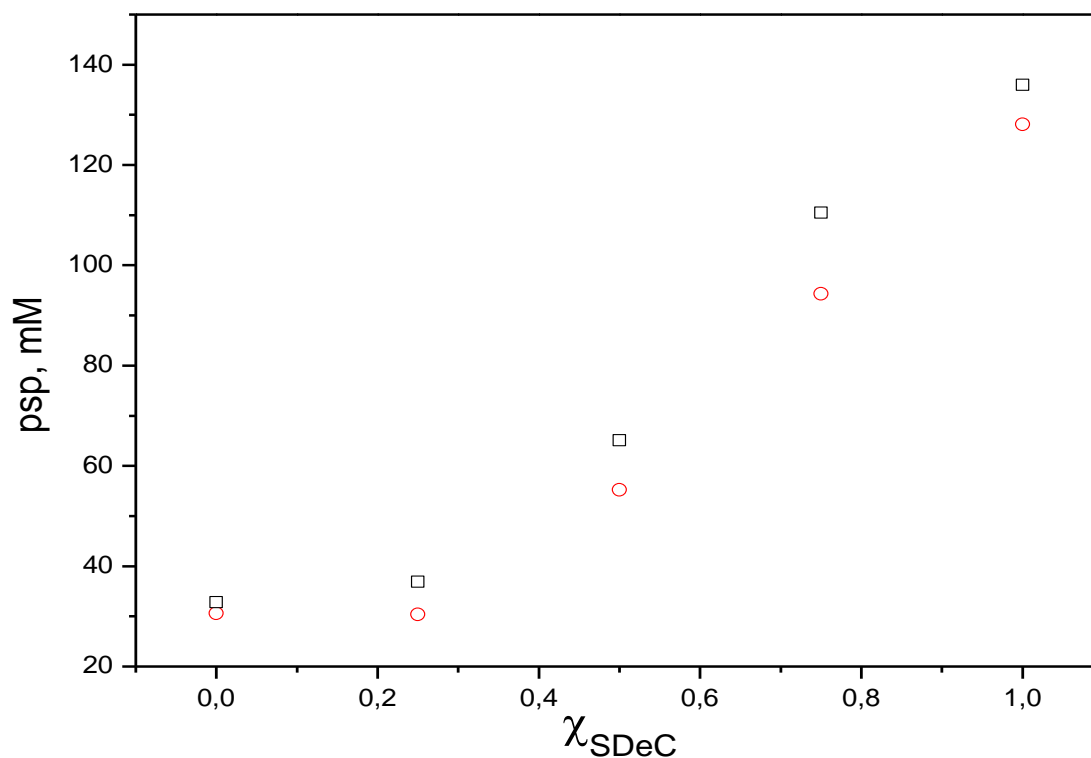


Figura 20. Valores de psp para (○) 0,1 % e (□) 0,2 % (m/v) EHEC em diferentes frações da mistura SDeC/SDoD, tampão borato 20 mM, pH 9,20, 25,0 °C.

A tabela 03 apresenta os valores de cmc , cac , psp , coeficientes angulares e grau de ionização, obtidos por condutividade elétrica, para diferentes concentrações de EHEC. Pode-se observar, que os valores de α_2 são maiores que os valores de α_1 , indicando que complexos EHEC-SDeC-SDoD são mais ionizados que micelas regulares, mostrando que o polímero diminui as repulsões eletrostáticas entre os grupos hidrofílicos, deixando os contra-íons mais livres na solução.

Tabela 03. Resultados obtidos através da condutividade elétrica específica em diferentes concentrações de EHEC e frações da mistura SDeC/SDoD

| % EHEC | χ_{SDeC} | cmc, mM | cac, mM | psp, mM | S ₁ | S ₂ | S ₃ | α_1 | α_2 |
|------------|----------------------|---------|------------|------------|----------------|----------------|----------------|------------|------------|
| 0,0 | 0,00 | 24,5 | | | 52,9 | | 24,3 | 0,46 | |
| | 0,25 | 28,6 | | | 103,3 | | 79,7 | 0,77 | |
| | 0,50 | 37,6 | | | 146,1 | | 114,1 | 0,78 | |
| | 0,75 | 56,5 | | | 186,9 | | 164,0 | 0,88 | |
| | 1,00 | 100,0 | | | 230,9 | | 204,1 | 0,88 | |
| 0,1 | 0,00 | | 16,8 | 30,6 | 54,3 | 41,0 | 26,3 | 0,48 | 0,75 |
| | 0,25 | | 20,0 | 30,4 | 112,3 | 103,1 | 88,0 | 0,78 | 0,92 |
| | 0,50 | | 25,9 | 55,2 | 154,2 | 131,8 | 125,4 | 0,81 | 0,86 |
| | 0,75 | | 34,2 | 94,3 | 198,3 | 171,9 | 160,8 | 0,81 | 0,87 |
| | 1,00 | | 61,4 | 128,1 | 243,8 | 226,4 | 184,4 | 0,76 | 0,93 |
| 0,2 | 0,00 | | 16,8 | 32,8 | 56,4 | 38,1 | 26,3 | 0,47 | 0,68 |
| | 0,25 | | 20,0 | 36,9 | 103,4 | 86,7 | 77,7 | 0,75 | 0,84 |
| | 0,50 | | 26,1 | 65,1 | 152,1 | 131,0 | 126,3 | 0,83 | 0,86 |
| | 0,75 | | 35,8 | 110,5 | 198,3 | 167,6 | 147,1 | 0,74 | 0,84 |
| | 1,00 | | 62,8 | 136,0 | 219,4 | 200,4 | 190,3 | 0,87 | 0,91 |

3.2. Turbidimetria

A formação dos complexos EHEC-SDoD-SDeC pode ser acompanhado medindo a transmitância de luz pela solução. Esta técnica foi utilizada pela primeira vez em nosso laboratório e está descrita na referência bibliográfica 18.

A formação da estrutura de rede entre as cadeias poliméricas induzidas pelos agregados micelares mistos descritos pelo modelo da Figura 11 pode ser assumida como uma separação de fases. Nestas condições, a viscosidade da solução aumenta fortemente e a solução torna-se opticamente opaca porque as estruturas de rede do complexo dificultam a passagem de radiação na região do visível. Desta forma, é possível ter uma medida de turbidez da solução. O gráfico de transmitância vs concentração de surfactante mostrado na Figura 21 é uma medida da concentração da mistura de surfactantes onde forma os complexos EHEC-Surfactantes.

Observa-se, através da Figura 21, que o início da diminuição da transmitância coincide com a cac condutimétrica, indicando que a formação da estrutura de rede

ocorre na *cac*. No entanto, a figura também mostra que os valores condutimétricos de *psp* (Tabela 03) não coincidem com os valores onde a transmitância é restabelecida, sugerindo uma hipótese de que entre a *cac* e o *psp* há um equilíbrio adsorção-desadsorção dos agregados micelares com o polímero fazendo com que a partir de certa concentração de surfactante, o processo de desadsorção se torne favorecido, antes de atingir o *psp* condutimétrico.

A Figura 21 ainda mostra que, quando a fração molar de SDeC é aumentada, a banda de transmitância desloca-se para concentrações mais altas acompanhada de um alargamento de banda. Curiosamente, para a fração molar de SDeC igual a um, a transmitância não varia, indicando a não formação da estrutura de rede, embora o perfil de condutividade elétrica indique interação entre EHEC e o SDeC. Isto leva a crer que a formação da estrutura de rede do complexo EHEC-Surfactante, primeiramente é regida por efeitos hidrofóbicos.

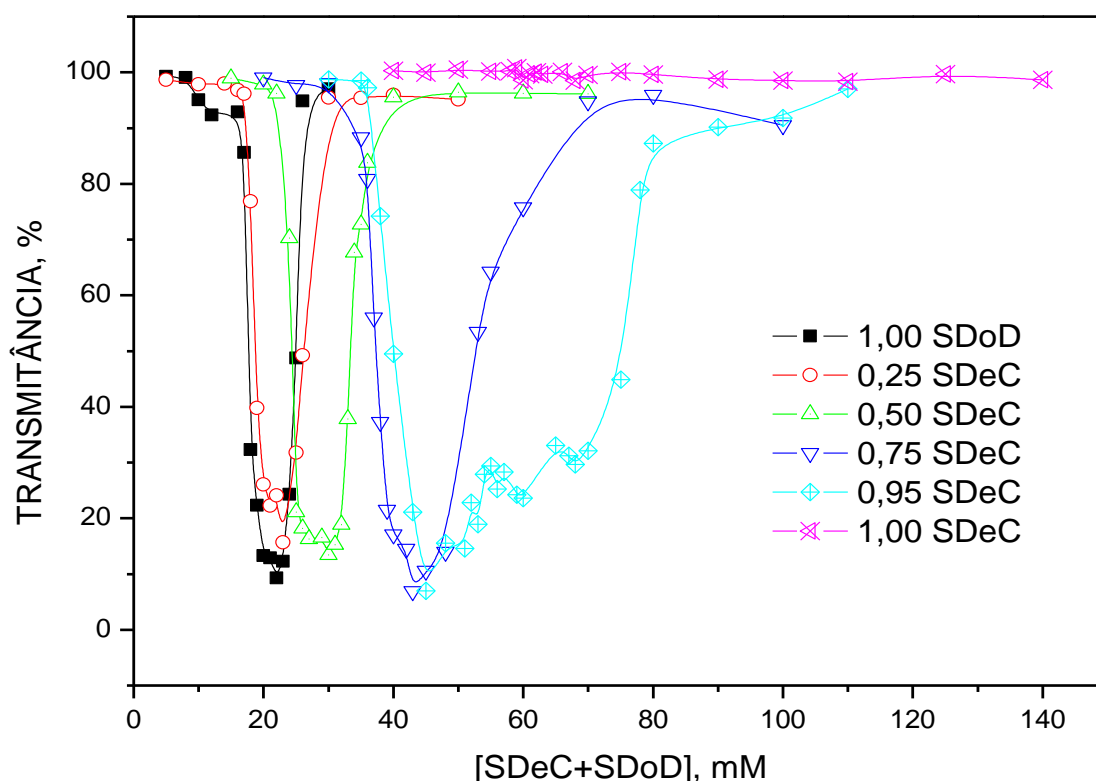


Figura 21. Transmitância em função da concentração em diferentes frações molares de SDeC/SDoD (indicadas no gráfico) em 0,1 % (m/v) EHEC, tampão borato 20 mM, pH 9,20, 25,0 °C.

CAPÍTULO IV

CONCLUSÕES

Através das medidas de condutividade elétrica pode-se observar que a mistura formada pelos surfactantes SDeC e SDoD se trata de um sistema ideal, tanto através dos valores de *cmc* quanto através da *cac*.

Em todas as frações, ambos os surfactantes interagem com o polímero, sendo a interação altamente influenciada pela composição dos agregados micelares, ou seja, pela fração de cada surfactante na mistura.

Conclui-se que a *cac* independe da concentração do polímero, já o *psp* é influenciado pela concentração do polímero. E que o polímero não influencia no grau de ionização antes da *cac* e após o *psp*, tendo influência apenas na faixa de concentração que liga os dois pontos.

Através da transmitância, observa-se que até certa fração de SDeC o sistema forma complexos que se associam formando estruturas de rede, e que a 100 % de SDeC não há formação de tal estrutura, mostrando um grande efeito sinérgico quando apenas 5 % de SDoD são adicionados à solução.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS:

1. LIMA, C.F. Investigação de Complexos Mistos Polímero-Surfactantes Formados por Misturas de Dodecilsulfato de Sódio e Decilfosfato de Sódio com Polióxido de Etileno: Medidas de Condutividade, Tensão Superficial e Evidências Cinéticas. Tese de Doutorado. UFSC. Florianópolis. 1998.
2. SHAW, D. J. Introdução à Química dos Colóides e de Superfícies; tradução: Maar, J. H. São Paulo: Edgard Blücher, 1975.
3. FENDLER, J. H. Membrane Mimetic Chemistry; Wiley-Interscience: New York, 1982.
4. DAL-BÓ, A. G. Auto-Associação do Dodecilsulfato de Sódio (SDS) com o Polímero Hidrofobicamente Modificado Etil(hidroxietil)celulose. TCC. UFSC. Florianópolis. 2004.
5. MANIASSO, N. Ambientes Micelares em Química Analítica. Química Nova, Vol. 24, 87-93, 2001.
6. MUKERJEE, P. and Mysels, K. J. Critical Micelle Concentrations Of Aqueous Surfactant Systems. 1970.
7. RABOCAI, T. Físico-Química de Superfície. Washington: Organização dos Estados Americanos, 1979.
8. TRADOS, T. F. Surfactants In Agrochemicals. Surfactant Science Series, Vol. 54, New York, 1994.
9. FROEHNER, S. J. Preparação, Purificação e Identificação de Propriedades Físicas dos Surfactantes Dodecilsulfato de Sódio e Decilsulfato de Sódio. UFSC. 1992

10. ATKINS, P.W. Físico-Química. Vol. 2. 6ª Edição
11. SCHWUGER, M. J., et al, Colloid Polym. Sci. 266, 554, 1988
12. HEY, M. J. and MACTAGGART, J. W. Enthalpies Of Mixed-Micelle Formation, J. Chem. Soc. 81, 207, 1985.
13. HOLLAND, P. M. and RUBINGH, D. N. Mixed Surfactants Systems. ACS Symposium Series 501.
14. HOLLAND, P. M. and RUBINGH, D. N. J. Phys. Chem. 87, 1984, 1983.
15. HILL, R. M. Applications Of Surfactant Mixtures. Mixed Surfactant Systems. New York, 1993.
16. MOTTA, L. A. C., SILKUNAS, N. e JÚNIOR, A. R. Durabilidade dos Polímeros. USP. SP. 2002.
17. MCMURRY, J. Química Orgânica. Vol. 2, 4ª ed. 1996.
18. ZANETTE, D. et al. Ethyl(hydroxyethyl)cellulose-Sodium Dodecanoate Interaction Investigated by Surface Tension and Electrical Conductivity Techniques. Colloids and Surfaces. 256 (2005) 171-180.
19. HOLMBERG, C., NILSON, S and SUNDELÖF, L. O. Thermodynamic Properties of Surfactant/Polymer/Water Systems with Respect to Clustering Adsorption and Intermolecular Interaction as a Function of Temperature and Polymer Concentration. Langmuir, 1997, 13, 1392-1399.
20. LUND, R. L., LAUTEN, R.A., NYSTRÖM, B. and LINDMAN, B. Linear and Nonlinear Viscoelasticity of Semidilute Aqueous Mixtures os a Nonionic Cellulose Derivative and Ionic Surfactants. Langmuir 2001, 17, 8001-8009.

21. HOFF, E. NYSTRÖM, B. and LINDMAN, B. Polymer-Surfactant Interactions in Dilute Mixtures of a Nonionic Cellulose and a Anionic Surfactant. *Langmuir* 2001, 17, 28-34.
22. ZANA, R., LIMBELÉ, B., KAMENKA, N. and LINDMAN, B. Ethyl(hydroxyethyl)cellulose-Cationic Surfactant Interactions: Electrical Conductivity, Self-Diffusion, and Time-Resolved Fluorescence Quenching Investigations. *J. Phys. Chem.* 1992, 96, 5461-5465.
23. HOLMBERG, C., NILSON, S., SINGH, S. K. and SUNDELÖF, L. O. Hydrodynamic and Thermodynamic Aspects of the SDS-EHEC-Water System. *J. Phys. Chem.* 1992, 96, 871-876.
24. JIANG, W. H. and HAN, S. J. Viscosity of Nonionic Polymer/Anionic Surfactant Complexes in Water, *Jornal of Colloid and Interface Science*, 229, 1-5 (2000).
25. Skoog, D. A., HOLLER, F. J. and NIEMAN, T. A. *Princípios de Análise Instrumental*, Bookman, 5^a ed., 2002.